PERSUBSTITUIERTE $(CH)_{10}$-SYSTEME

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

REINHOLD WÜLLNER

aus Herne/Westfalen

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

PERSUBSTITUIERTE $(CH)_{10}$-SYSTEME

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

REINHOLD WÜLLNER

aus Herne/Westfalen

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Vom Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am	19. 6. 1978
Tag der mündlichen Prüfung am	5. 7. 1978
Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Maier
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. K. Dimroth

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546006_0018

Diese Arbeit wurde in der Zeit von August 1975 bis Februar 1978 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. MAIER, danke ich sehr herzlich für die Stellung des Themas und die Unterstützung durch zahlreiche Hinweise und Anregungen.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
A.	Einleitung und Problemstellung	1
B.	Allgemeiner Teil	8
1.	Synthese des tricyclischen Anhydrids 22 und des Esters 30	8
1.1	Vorbemerkung	8
1.2	Umsetzung von Tetramethyl-butadien mit Acetylendicarbonsäuredimethylester	10
1.3	Synthese von 2.3.4.5.7.8.9.10-Octamethyl-tricyclo[4.4.0.$o^{2.5}$]decadien-(3.8)-dicarbonsäure-(1.6)-anhydrid (47)	17
1.4	Darstellung von 2.3.4.5.7.8.9.10-Octamethyl-tricyclo[4.4.0.$o^{2.5}$]decatrien-(3.7.9)-dicarbonsäure-(1.6)-anhydrid (22) und 2.3.4.5.7.8.9.10-Octamethyl-tricyclo[4.4.0.$o^{2.5}$]decatrien-(3.7.9)-dicarbonsäure-(1.6)-dimethylester (30)	22
2.	Sonstige Syntheseversuche	31
2.1	Alicyclische Reihe	32
2.1.1	Vorbemerkung	32
2.1.2	Synthesen mit Derivaten der Tetramethyl-dewarphthalsäure	35
2.2	Heterocyclische Reihe	42
2.2.1	Vorbemerkung	42
2.2.2	Weg über Dibenzoylverbindungen	43
2.2.3	Weg über Dihydroderivate	47

3. Reaktionen des Anhydrids 22 52

3.1 Vorbemerkung 52

3.2 Photochemische und thermische Spaltung von Anhydrid 22 53

4. Reaktionen des Diesters 30 56

4.1 Vorbemerkung 56

4.2 Thermolyse bei 80° C 57

4.3 Thermolyse bei 130° C 65

4.4 Umlagerungen an Al_2O_3 und mit $Ag^{\oplus}$-Ionen 73

4.5 Photolysen 79

4.6 Diskussion der Ergebnisse 83

C. Zusammenfassung 86

D. Experimenteller Teil 90

E. Literaturverzeichnis 156

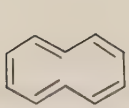
F. Spektren 165

A. Einleitung und Problemstellung

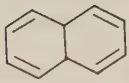
Die in jüngster Zeit intensiv untersuchten $(CH)_{10}$-Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch mannigfaltige Umwandlungen aus. Von den theoretisch möglichen [1] 91 Vertretern dieser Substanzklasse sind bisher 20 Isomere dargestellt worden [2]. Besondere Aufmerksamkeit verdienen die in Schema 1 aufgeführten Verbindungen 1 - 9. Dabei ist es nicht nur die Vielfalt der Valenzisomerisierungen, sondern es sind auch die anforderungsreichen Synthesen dieser Substanzen, die Interesse beanspruchen.

Durch Arbeiten von E. E. VAN TAMELEN [3] und S. MASAMUNE [4] wurde das Verhalten von cis- und trans-9,10-Dihydronaphthalin 2 bei photochemischer Induktion aufgeklärt. Cyclodecapentaen in der trans-trans-Konfiguration 1 diskutierte E. E. VAN TAMELEN [5] als Zwischenprodukt bei der photochemischen Ringöffnung von trans-9,10-Dihydronaphthalin.

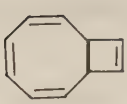
In der all-cis-Anordnung weist Cyclodecapentaen als ebenes Molekül mit Bindungswinkeln von 144° eine beträchtliche Ringspannung auf. In der Konfiguration 1 überschneiden sich die van der Waals-Radien der 1.6-Wasserstoffatome im planaren Molekül derart, daß es in eine nicht ebene, gespannte räumliche Lage gezwungen wird [6]. Für ein weiteres Isomeres mit nur einer trans-Doppelbindung ist bei gleichbleibenden Bindungslängen und Bindungswinkeln aus sterischen Gründen kein planares System möglich. Da also in keinem Fall eine ausreichende Überlappung der



1

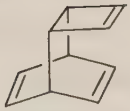


2

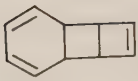


3

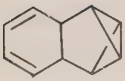
4



5



6



7

8

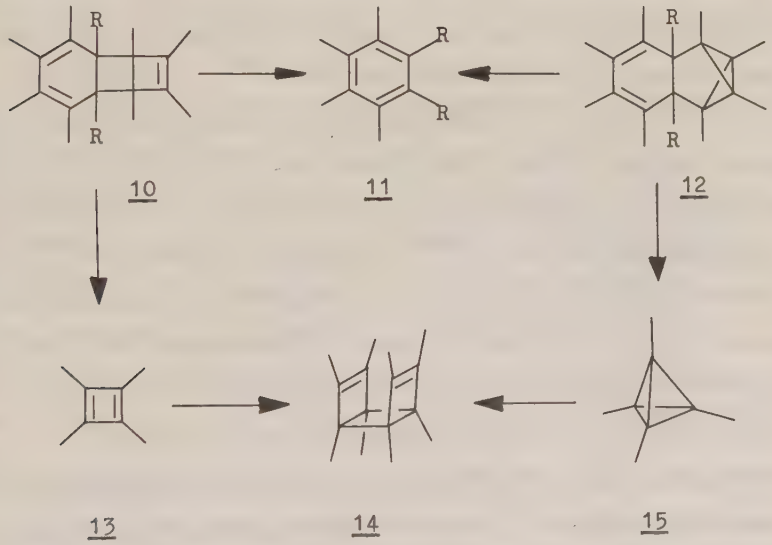
9

Schema 1. Beispiele für $(CH)_{10}$-Kohlenwasserstoffe.

p-Orbitale zu einem delokalisierten 10 π-System eintreten kann, ist die Möglichkeit zu maximaler π-Stabilisierung (4n + 2 -Aromat) nicht gegeben. Es läßt sich vorhersagen, daß die unsubstituierten Grundkörper 1 - 9 nur schwer zugänglich sein dürften, weil sie leicht zu Aromaten dehydriert werden oder durch Wasserstoffverschiebungen isomerisieren können. Durch den Einbau von Substituenten sollten sich unerwünschte Ausweichreaktionen dieser Art

vermeiden lassen. Es ist daher sinnvoll, von vorn herein die Synthese persubstituierter Vertreter anzugehen und deren Umwandlungsreaktionen zu untersuchen.

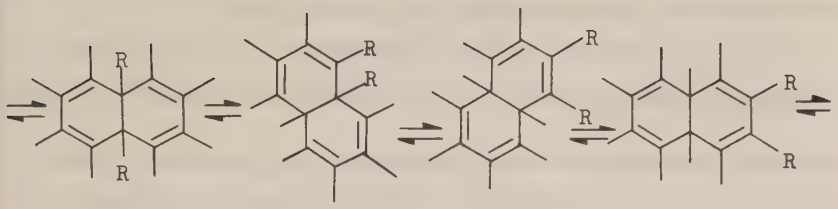
Spezielle Bedeutung besitzen Verbindungen vom Typ 6 und 7, die nicht nur für Valenzisomerisierungen interessant sind. Zum Beispiel sollten octamethylierte Derivate wie 10 oder 12 unter Abspaltung eines Aromatenfragments 11 Zugang zu Tetramethylcyclobutadien 13 oder gar Tetramethyltetrahedran 15 ermöglichen.



Schema 2. $(CH)_{10}$-Systeme als Quellen für Cyclobutadiene und Tetrahedrane.

Dieses Konzept ist nicht neu, gelang es doch bereits, tetramethylierte Analoga von 10 [7] und 12 [8] auf diese Weise zu nutzen. Octamethylierte Verbindungen lassen auf Grund früherer experimenteller Erfahrungen sogar auf eine noch größere Spaltungstendenz hoffen. Über das thermische Verhalten von 9,10-Dihydronaphthalin, das meist als Zwischen- oder Endprodukt [9,10] bei Thermolysen anderer $(CH)_{10}$-Vertreter formuliert wird, ist bisher nicht viel bekannt. Die bei thermischer Induktion beobachtete Bildung von Naphthalin, isomeren Dihydronaphthalinen und höher hydrierten Produkten [11] ist nicht überraschend, denn diese Verbindungen sind durch Wasserstoffverschiebungen und nachfolgende Hydrierungen und Dehydrierungen eng miteinander verknüpft [9a]. Arbeiten von E. VOGEL [12] lieferten einen konkreten Hinweis auf eine primäre disrotatorische Ringöffnung zum all-cis-Cyclodecapentaen mit anschließender Rekombination zu isomeren 9,10-Dihydronaphthalinen [14], die dann zu Naphthalinderivaten dehydriert werden. L. A. PAQUETTE [14] schließlich konnte die von VOGEL postulierten Zwischenstufen isolieren und deren Struktur beweisen. Verbunden damit wurde ein bereits früher in unserem Arbeitskreis aufgestelltes Konzept der thermischen Reaktionsmöglichkeiten von Diazadihydronaphthalinen [15] erneut aktuell. Außer dem VOGEL/PAQUETTE-Mechanismus ist nämlich eine [1.5]-Ringwanderung des einen Ringes um den anderen denkbar, indem ein sp^2-hybridisiertes C-Atom suprafacial wandert. Erstmals war diese Vorstellung bei Arbeiten von M. SCHNEIDER [15] diskutiert worden, als man bei der Thermolyse eines Diaza-9,10-dihydronaphthalins Produkte erhielt, die auf

eine derartige offensichtlich leicht verlaufende Ringwanderung schließen ließen.



16 17 18 19

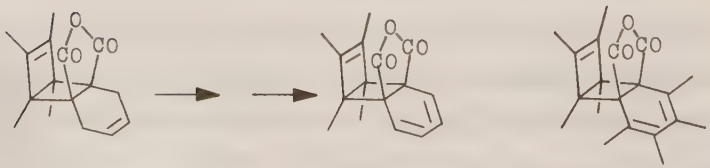
Im Falle einer persubstituierten Verbindung 16 kann eine Wasserstoffverschiebung nicht mehr stattfinden. Dem Molekül bleibt nur die Möglichkeit einer Ringöffnung zum [10]Annulen oder der oben skizzierten Ringwanderung. Man sollte beim Erhitzen von 16 nicht nur die angegebenen drei Isomeren 17 - 19 erhalten, sondern noch weitere Valenzisomere. Denn auch der den Rest R tragende Ring - beispielsweise in 17 - sollte um den anderen wandern können.

Der Nachweis einer [1.5]-Ringwanderung wäre durch dynamische NMR-Spektroskopie möglich. Denn ab einer bestimmten Temperatur müßte sie sich in einem Koaleszenzphänomen äußern. Bei genügend hoher Temperatur sollte ein Punkt erreicht werden können, bei dem sie so schnell verläuft, daß für die Methylgruppen in einem permethylierten Dihydronaphthalin nur noch ein Signal erscheint.

Aus den genannten Gründen war es Ziel dieser Arbeit, persubstituierte Verbindungen mit den Grundstrukturen 1 - 9 zu synthetisieren und deren Eigenschaften zu untersuchen. Außer möglichen gegenseitigen Umwandlungen der Valenzisomeren untereinander sollte auch geprüft werden, ob sich entsprechende Derivate zur Darstellung von substituierten Cyclobutadienen oder Tetrahedranen verwenden lassen.

Einen erfolgversprechenden Zugang zu $(CH)_{10}$-Systemen bieten Verbindungen des Grundkörpers 6 [16]. So können tetramethylierte Derivate dargestellt werden [17], die sich nicht nur zur Erzeugung von Tetramethylcyclobutadien eignen [18], sondern auch imstande sind, Valenzisomerisierungen einzugehen [5].

Einen erfolgreichen Zugang zum Tricyclo[4.4.0.$0^{2,5}$]decatrien-(3,7,9)-Gerüst bietet das Anhydrid 20, aus dem man durch Einführung einer zweiten Doppelbindung in den Sechsring das gewünschte System 21 erhält. Aus Anhydrid 21 lassen sich weitere Derivate wie Diester, Diol und Ether herstellen [17].



20 21 22

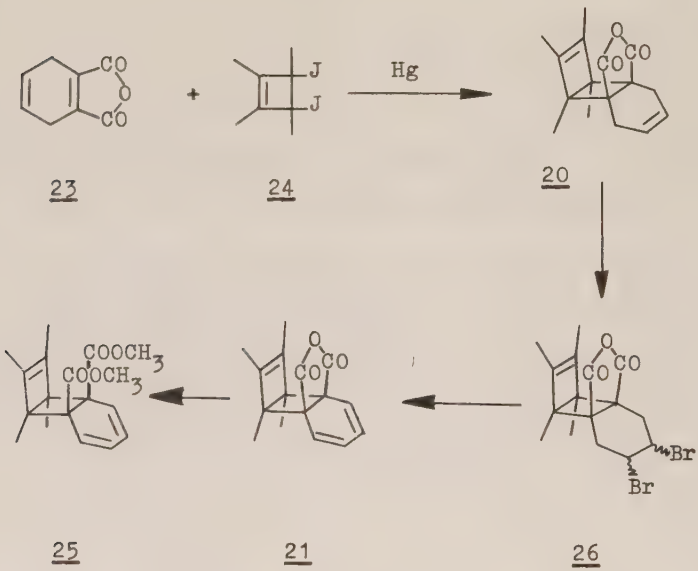
Es schien daher sinnvoll, die Synthese eines permethylierten Anhydrids 22 nach dem gleichen Konzept zu versuchen und als Stammverbindung für weitere Derivate zu verwenden.

B. Allgemeiner Teil

1. Synthese des tricyclischen Anhydrids 22 und Esters 30

1.1 Vorbemerkung

Die Darstellung der tetramethylierten Vertreter 21 und 25 ist nach dem in Schema 3 skizzierten Weg gelungen.



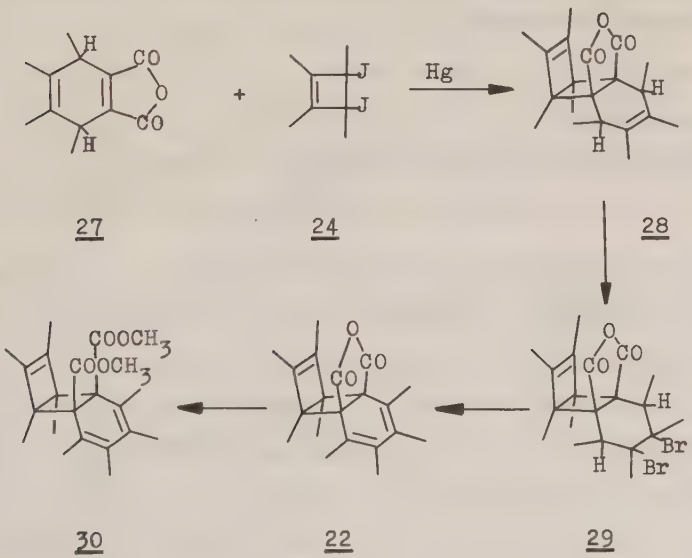
23 24 20 26 21 25

Schema 3. Darstellung von 21 und 25.

An 1,4-Dihydrophthalsäureanhydrid 23 läßt sich nach bewährtem Verfahren [19] Tetramethylcyclobutadien addieren, das aus dem Dijodid 24 [20] mit Quecksilber freigesetzt wird. Das Additionsprodukt 20 kann mit elementarem Brom in das Dibromid 26 überführt werden. Mit einer geeigneten

Base [21] läßt sich aus 26 unter zweifacher Bromwasserstoffabspaltung schließlich das gewünschte Anhydrid 21 gewinnen. Mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung bildet sich aus 21 der Diester 25.

Der Syntheseplan für ein permethyliertes Anhydrid 22 sollte sinnvollerweise analog angelegt sein, weil die in Schema 3 aufgezeigten Additions- und Eliminationsreaktionen durchaus auf höher substituierte Verbindungen übertragbar erscheinen. Ausgangssubstanz wäre allerdings Tetramethyl-1,4-dihydrophthalsäureanhydrid 27, das prinzipiell mit den gleichen Reaktionen wie in Schema 3 die gewünschten octamethylierten Vertreter 22 und 30 liefern sollte.

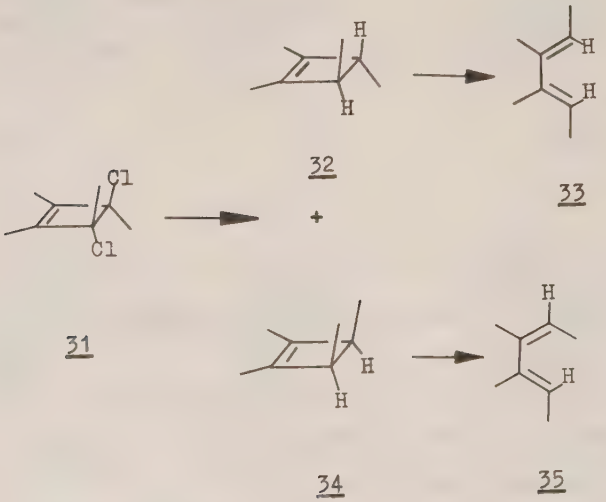


Schema 4. Darstellung von 22 und 30.

1.2 Umsetzung von Tetramethyl-butadien mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

Bald nach der erstmaligen Synthese von 3,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethylcyclobuten-(1) durch I. W. SMIRNOW-SAMKOW [22] im Jahre 1952 begann R. CRIEGEE [19a,23], diese Verbindung systematisch für Synthesen zahlreicher permethylierter Cyclobutan-, Cyclooctan- und Tricyclooctan-Derivate zu nutzen.

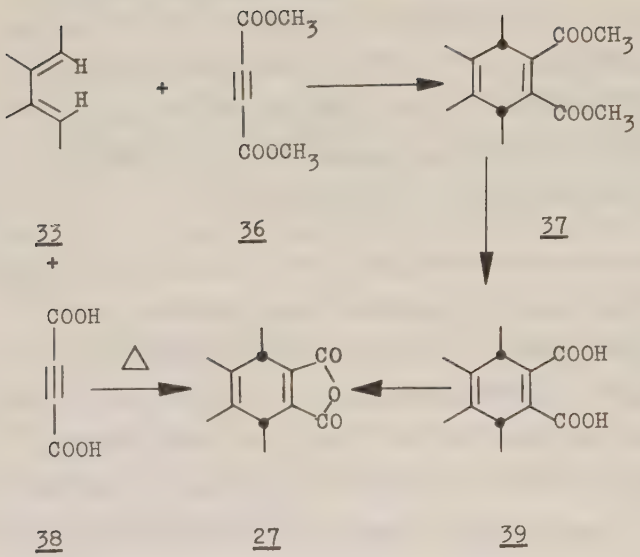
Bei der Reduktion von 31 mit $LiAlH_4$ [24] erhielt CRIEGEE [25] ein Gemisch der beiden isomeren Tetramethylcyclobutene 32 und 34 im Verhältnis 1:3. Beide Isomere ließen sich thermisch ringöffnen [25] und zum Studium orbitalsymmetrieerlaubter Reaktionen heranziehen [26].



Die in der Literatur beschriebenen [25] experimentellen Verfahren zur Ringöffnung der isomeren Tetramethylcyclobutene sind mit Schwierigkeiten verbunden. Die Thermolyse in Bombenrohren bei 200° C ist problematisch, denn beim Abschmelzen lassen sich Spannungen des Glases nie vermeiden, so daß immer wieder Explosionen von Bombenrohren und damit Substanzverluste vorkommen.

Prinzipiell ist eine Thermolyse auch in refluxierenden hochsiedenden Lösungsmitteln möglich, wie CRIEGEE et al. [26] bereits zeigen konnten. Eigene Versuche führten auch zum Erfolg. Jedoch eine Isomerisierung in Chinolin etwa ergab bei Temperaturen von 150-170° C nur eine unvollständige Ringöffnung (32 % nach 5 Stunden), bei höheren Temperaturen (170-190° C) schließlich Zersetzung des Chinolins. Erfolgreicher war ein Versuch in o-Dichlorbenzol, der nach tagelangem Erhitzen unter Rückfluß immerhin eine Isomerisierung von 67 % erbrachte.(Die Isomerisierungsverhältnisse wurden aus den Integralen der NMR-Spektren ermittelt.)

Glasautoklaven sind keine geeigneten Reaktionsgefäße, weil bei hohen Temperaturen die Teflonmanschette undicht wurde. Das letzten Endes beste, ohne mit nennenswertem Substanzverlust verbundene Verfahren ist eine Thermolyse bei 200° C in einem herkömmlichen Laborautoklaven, der mit einem Glaseinsatz versehen ist, um metallkatalysierte Polymerisationsreaktionen zu verhindern. Die so erhaltenen isomeren Tetramethylbutadiene lassen sich an einer Mikrodrehbandkolonne durch Destillation trennen.



Schema 5. Diels-Alder Reaktionen von 33.

Wie in Schema 5 aufgezeigt, läßt sich an E,E-Tetramethylbutadien 33 sowohl Acetylendicarbonsäure 38 als auch deren Dimethylester 36 [27] addieren. W. MAYER [28] hat bereits gefunden, daß die Ausbeute bei der direkten Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure zum Anhydrid 27 geringer als bei der Synthese über den Diester 37 ist. Dieser Befund kann durch eigene Ergebnisse bestätigt werden. Die Additionsreaktion zu 37 verläuft nahezu quantitativ, ebenso die Verseifung des Diesters. Die Anhydridisierung gelingt in Ausbeuten von 50-60 %. Demgegenüber wird bei der direkten Umsetzung von 33 mit Acetylendicarbonsäure nur eine Ausbeute von 14 % erhalten [8a].

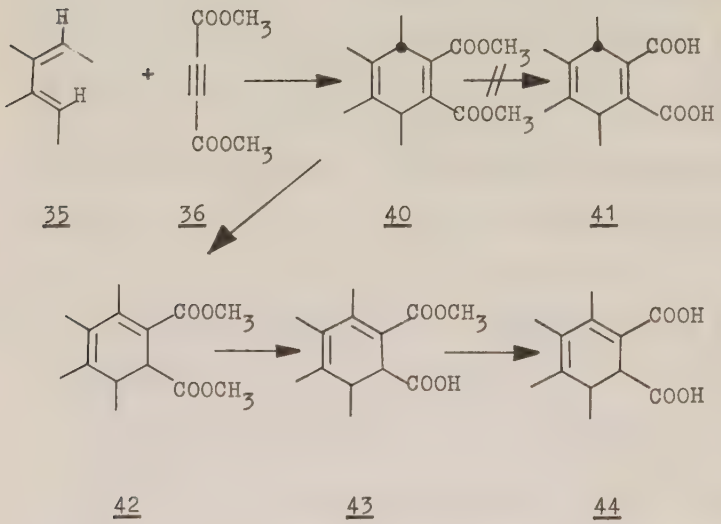
Die spektralen Daten von 37 sind mit der angegebenen Struktur in Einklang. Im NMR-Spektrum (in CCl_4) erscheinen die beiden Estermethylgruppen bei 3.68 (Singulett, 6 H), die olefinischen Methylgruppen bei 1.70 (Singulett, 6 H) und die allylischen Methylgruppen bei 1.21 (Dublett, 6 H). Die beiden allylischen Protonen am Sechsring zeigen ein Quartett bei 2.84. Im IR-Spektrum findet man die für α,β-ungesättigte Ester typische Carbonylabsorption bei 1725 cm^{-1} und im Massenspektrum den richtigen Molekülpeak (m/e = 252, Elektronenstoßionisation).

Die bei der Verseifung von 37 entstehende Dicarbonsäure 39 läßt sich durch Umkristallisieren nur mit Schwierigkeiten von nicht umgesetztem Diester reinigen. Erst über das Di-Natriumsalz gelingt es, die Säure in reiner Form zu erhalten. Im NMR-Spektrum (aufgenommen in Methanol-d_4) findet man das zu erwartende Singulett der olefinischen Methylgruppen bei 1.25, das Dublett der allylischen Methylgruppen bei 0.74 und ein Quartett bei 2.44 (2 H).

Das IR-Spektrum zeigt die charakteristische Säureband bei 2400-3600 cm^{-1} und die Säure-Carbonyl-Absorption bei 1695 cm^{-1}, das Massenspektrum weist den Molekülpeak mit m/e = 224 (Elektronenstoßionisation) auf.

Bei der Thermolyse des Gemisches der Cyclobutene 32 und 34 erhält man erheblich mehr E,Z-Tetramethylbutadien 35 als E,E-Isomeres [25]. Ein Versuch, auch 35 in das Synthesekonzept miteinzubeziehen, ist daher naheliegend. Über den Diester 40 und die entsprechende Dicarbonsäure 41 sollte

man das zugehörige Anhydrid erhalten können, das als Vorläufer des tricyclischen **Anhydrids** 22 verwendbar sein müßte.



Schema 6. Diels-Alder-Reaktionen von 35.

Die Umsetzung von 35 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester bei 100° C ergibt nach ca. 65 Stunden mit nahezu quantitativer Ausbeute den Diester 40. Die spektralen Daten von 40 und 37 unterscheiden sich zum Teil recht deutlich. So wird für 40 ein Schmelzpunkt von 97-98° C gemessen gegenüber 53-55° C für 37. Auch die Lage der NMR-Signale weicht von denen für 37 ab: So erscheinen die Estermethylgruppen bei 3.68 (Singulett, 6 H), die allylischen Protonen bei 3.3-2.8 (Multiplett, 2 H), die olefinischen Methylgruppen bei 1.68

(Singulett, 6 H) und die allylischen Methylgruppen bei 1.05 (**Dublett** , 6 H, aufgenommen in CCl_4). Die Ester-Carbonyl-Absorption im IR-Spektrum liegt bei 1725 cm^{-1}.

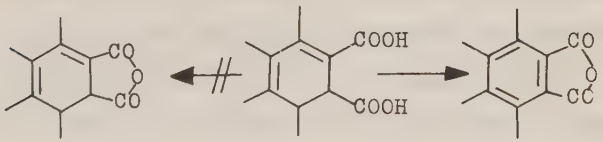
Die Verseifung von 40 verläuft jedoch nicht in der erwarteten Weise zur analogen Dicarbonsäure 41. Beobachtet wird vielmehr die Allyl-Verschiebung eines Ringwasserstoffs unter Ausbildung eines konjugierten Systems. Mit einer 5 %igen methanolischen Kalilauge erhält man den isomeren umgelagerten Diester 42, mit 10 %iger methanolischer KOH gehen beide Diester in den Halbester 43 über; bei noch höheren Base-Konzentrationen bildet sich schließlich - aus 40, 42 oder 43 - die Dicarbonsäure 44. Umgekehrt wird 44 mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung glatt zu 42 verestert, ebenso der Halbester 43.

In den NMR-Spektren von 42 (CCl_4), 43 ($CDCl_3$) und 44 (Methanol-d_4) erscheinen die drei olefinischen Methylgruppen des Ringes erwartungsgemäß als Singuletts (42: 2.15, 3 H und 1.74, 6H; 43: 2.21, 1.82, 1.77, je 3 H; 44: 2.23, 3 H, und 1.80, 6H), die allylische Methylgruppe als Dublett (0.89 bei 42; 0.91 bei 43; 0.93 bei 44), das koppelnde Proton als Quartett (2.60 bei 42; 2.67 bei 43; 2.65 bei 44) und das nicht koppelnde allylische Proton als Singulett (3.38 bei 42; 3.45 bei 43; 3.43 bei 44).

Die Signale der IR-Spektren sind typisch für die jeweiligen Carbonylfunktionen: 1715/1725 cm^{-1} für den Diester 42; 2350-3600 cm^{-1}, 1710 cm^{-1} und 1690 cm^{-1} für den Halbester 43; 2350-3600 und 1690 cm^{-1} für die Dicarbonsäure 44.

Die UV-Spektren von 42 - 44 weisen die durch Konjugation bathochrom verschobenen Maxima von Dien-Einheiten auf (42 in Cyclohexan: λ_{max} = 295 nm, ε = 5650; 43 in Ethanol: λ_{max} = 301 nm, ε = 7650; 44 in Ethanol: λ_{max} = 297 nm, ε = 7620).

Die tatsächliche Position der Säure- und Esterfunktion in 43 ist nicht einwandfrei gesichert. Lediglich das IR-Spektrum (1710 cm^{-1}) deutet auf eine konjugierte Ester-Carbonylgruppe hin, so daß die Struktur 43 die wahrscheinlichere ist.



45 44 46

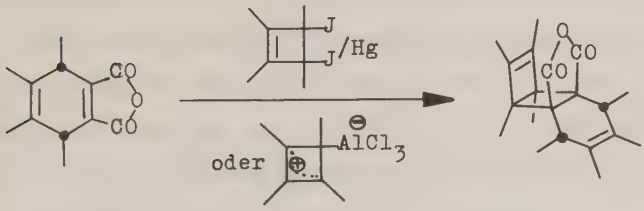
Versucht man, die Dicarbonsäure 44 in das entsprechende Anhydrid 45 umzuwandeln, so ist man gezwungen, Acetylchlorid unter Rückfluß einzusetzen; bei Raumtemperatur erfolgt keine Reaktion. Nach drei Stunden in siedendem Acetylchlorid ist 44 nicht nur anhydridisiert, sondern auch dehydriert. Man kann nur Tetramethylphthalsäureanhydrid 46 isolieren.

Mit anderen Reagenzien und unter milderen Bedingungen läßt sich Anhydrid 45 möglicherweise darstellen. Da die umgelagerten Verbindungen 42 - 45 für den geplanten Synthese-

weg jedoch nicht brauchbar sind, ist auf weitere Darstellungsversuche von 45 verzichtet worden.

1.3 Synthese des Dihydro-Anhydrids 47

Mit der erfolgreichen und reproduzierbaren Synthese von 27 eröffnet sich der Weg zum tricyclischen Anhydrid 22. Bereits W. MAYER [8a] ist es gelungen, Tetramethylcyclobutadien an Tetramethyl-1,4-dihydrophthalsäureanhydrid 27 zu addieren. Er hat in benzolischer Lösung aus Dijodtetramethyl-cyclobuten 24 mit überschüssigem Quecksilber Tetramethylcyclobutadien freigesetzt, das in Art einer Diels-Alder-Reaktion unter Berücksichtigung der endo-Regel [29] mit dem jeweiligen Olefin reagiert. Das entstehende Produkt trägt den Cyclobuten- und Cyclohexenring in anti-Stellung zueinander, wie in Struktur 47 angegeben. Diese Methode führt zu Ausbeuten von 55 - 66 % [8a].



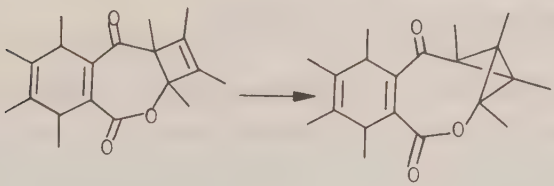
27 47

Der Nachteil dieses Verfahrens liegt auf der Hand: Die Darstellung des Dijodids 24 aus dem Dichlorid 31 erfordert nicht nur geschicktes Arbeiten, weil das Dijodid nicht allzu stabil ist und schnell aufgearbeitet werden muß, sondern auch erheblichen Arbeits- und Zeitaufwand. Außerdem ist die Aufarbeitung von Quecksilberresten nicht besonders angenehm.

Wesentlich besser dagegen ist ein anderer Weg, der über den $AlCl_3$-Komplex des Tetramethylcyclobutadiens verläuft. Dieser Komplex ist 1966 von W. SCHÄFER [30] aus Butin und Aluminiumchlorid dargestellt und später vielfach untersucht worden [31]. H. HOGEVEEN [32] hat übrigens gefunden, daß der Komplex nicht nur temperaturstabil ist, sondern sogar ein temperaturabhängiges NMR-Spektrum aufweist. Bei 80° C tritt Koaleszenz ein, alle vier Methylgruppen zeigen nur ein Signal.

Diese Stabilität vereinfacht die Handhabung des Komplexes erheblich und ermöglicht es, damit Additionsreaktionen auf relativ einfache Weise durchzuführen [33]. Ein entsprechender Versuch zur Darstellung von 47 ist auf Anhieb erfolgreich gewesen. Es gelingt so, praktisch im Eintopfverfahren Tetramethylcyclobutadien an das Anhydrid 27 zu addieren und damit nicht nur Zeit und Arbeit, sondern auch an kostbarem Butin zu sparen. Um 5 g Anhydrid 27 umzusetzen, werden lediglich 8.2 ml Butin zur Darstellung des Komplexes benötigt; legt man dagegen für die Bildung des Dijodids 24 eine Ausbeute von 65 % und für die des Dichlorids 31 eine Ausbeute von 45 % zugrunde, so benötigt man für die Umsetzung von 5 g Anhydrid immerhin 25 ml Butin, wobei bei beiden Verfahren die Ausbeuten gleich gut sind.

Bei der Anwendung des Aluminiumchlorid-Komplexes hat sich diejenige Variante [31b] bewährt, bei welcher der Komplex zum gelösten Anhydrid zugetropft wird, wobei anzunehmen ist, daß ein lockerer Aluminiumchlorid-Komplex des Additionsproduktes entsteht. Durch anschließende Zugabe von Dimethylsulfoxid wird das gewünschte Produkt freigesetzt. Chromatographiert man das erhaltene Produktgemisch an Al_2O_3 mit Ether/Petrolether, so isoliert man außer Polymeren, Hexamethylbenzol und dem gewünschten Anhydrid 47 noch eine weitere Verbindung 49. Bei letzterer handelt es sich nicht mehr um ein Anhydrid, denn im IR-Spektrum des aus Ether umkristallisierten Produktes (farblose Kristalle, Schmp. 178-179° C) finden sich nicht die für cyclische Anhydride charakteristischen Banden, sondern Signale für eine Lactonfunktion bei 1785 cm^{-1} und eine Ketogruppe bei 1740 cm^{-1}. Das erklärt auch, warum mit Diazomethan in Methanol keine Veresterung erreicht werden kann und mit methanolischer Kalilauge (15 %ig) keine Verseifung eintritt.



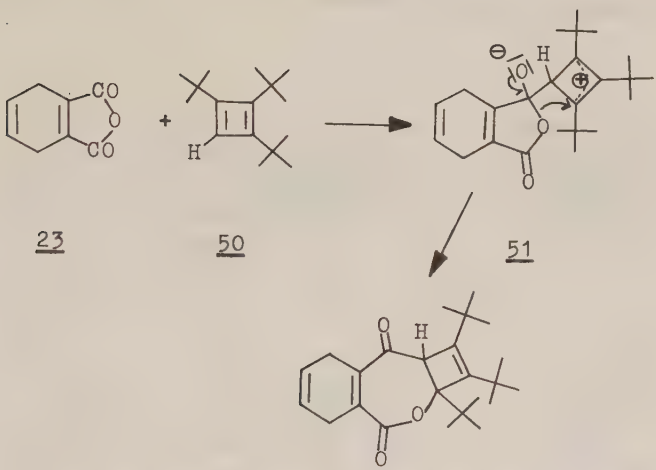
48 49

Sowohl das ^{1}H-NMR-Spektrum als auch das ^{13}C-NMR-Spektrum beweisen, daß das Molekül nicht symmetrisch gebaut sein kann. Die Signale des Protonen-NMR-Spektrums, ein Multiplett für zwei allylische Protonen (2.5-2.1), vier Singuletts für je drei Protonen (1.69, 1.43, 1.23, 1.16), ein Singulett für 6 Protonen (1.57) und zwei Dubletts (1.20, 0.97, je 3 H) schließen bereits die zunächst vermutete Struktur des Cyclobutadien-Addukts 48 aus. Endgültige Klarheit darüber, daß die Verbindung vielmehr Konstitution 49 haben muß, bringt letztlich das ^{13}C-NMR-Spektrum. Außer den beiden Carbonyl-Kohlenstoffatomen (Keto-C-Atom bei 196.8, Lacton-C-Atom bei 173.8) und drei Signalen für olefinische C-Atome (136.2, 133.1, 128.8) - von den vorhandenen vier olefinischen C-Atomen haben offensichtlich zwei die gleiche chemische Verschiebung - erkennt man die vier Signale der vier quartären C-Atome (83.4, 69.4, 66.6, 64.9) und die der beiden allylischen C-Atome (32.4, 30.3); die Methyl-Kohlenstoffatome sind erwartungsgemäß alle unterschiedlich (19.1, 16.8, 15.2, 15.0, 12.3, 10.0, 9.7, 8.8) und spalten im nicht entkoppelten Spektrum auf zu Quartetts, die allylischen C-Atome erscheinen hier als Dubletts.

Im Massenspektrum ist der Molekülpeak (m/e = 314) sowohl mit dem Verfahren der Elektronenstoßionisation als auch der Felddesorption meßbar. Das UV-Spektrum zeigt nahezu keine Absorptionsmaxima (λ_{max} = 310 nm, ε = 860 und λ_{max} = 230 nm, ε = 3800).

Die formulierte Struktur 49 setzt voraus, daß das Tetramethylcyclobutadien nicht nur in der erwarteten Weise an

die CO-konjugierte Doppelbindung unter Bildung von 47, sondern auch an den Anhydridring addiert. Dabei muß eine Ringerweiterung zu 48 stattgefunden haben, dessen Cyclobutenring an Al_2O_3 zur beobachteten Bicyclobutaneinheit isomerisiert.



23 50 51

52

Schema 7. Mechanismus der Einschiebung in einen Anhydridring.

Diese Befunde sind nicht ohne Analogien: Cyclobutadiene können die verschiedenartigsten Reaktionen eingehen [34]. Auch Angriffe an Anhydride sind bereits bekannt, wie etwa die Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit Tetramethylcyclobutadien [8a] oder Tri-tert.-butyl-cyclobutadien [35]. So ist eine Parallele zur Bildung von 48 durch die Arbeiten von

W. SAUER [35] gegeben, wonach Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 50 mit 1,4-Dihydrophthalsäureanhydrid nach der in Schema 7 angegebenen Weise über die ionische Zwischenstufe 51 zum Additionsprodukt 52 reagiert. Damit ist zwar die Entstehung von 48 hinreichend erklärt, aber noch nicht die Isomerisierung zum Bicyclobutangerüst in 49. Aber auch dafür ist in jüngster Zeit ein Belegfall entdeckt worden.

25 53

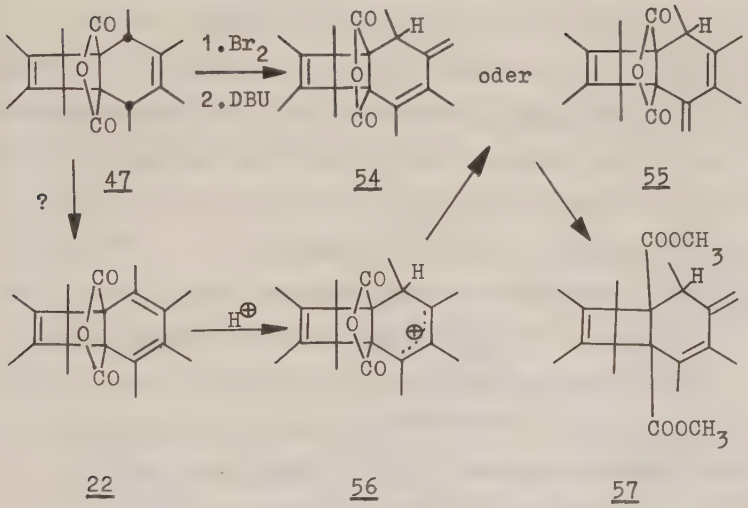
H. A. FREITAG [36] hat nämlich in einer Umsetzung, die an Al_2O_3 sehr leicht abläuft, aus dem Diester 25 glatt den Bicyclobutandiester 53 erhalten.

1.4 Darstellung von Anhydrid 22 und Diester 30

Als Vorstufe zur Synthese des Anhydrids 22 dient das Dihydroanhydrid 47. Durch Bromaddition und anschließende doppelte Bromwasserstoffeliminierung mit Basen wie 1.5-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-(5) [21b] sollte man 22 erhalten können.

W. MAYER [8a] hatte in seiner Dissertation bereits zeigen können, daß hier Schwierigkeiten zu erwarten sind. Denn ein

Dibromid, das als Zwischenstufe auftreten sollte, konnte nicht isoliert werden. Vielmehr wurde ein Trien mit einer exocyclischen Doppelbindung erhalten, dem entweder die Struktur 54 oder 55 zuzuordnen war. W. MAYER [8a] erteilte der Methylenverbindung die Struktur 54, was jedoch nicht gesichert ist.



Schema 8. Versuch zur Darstellung von Anhydrid 22.

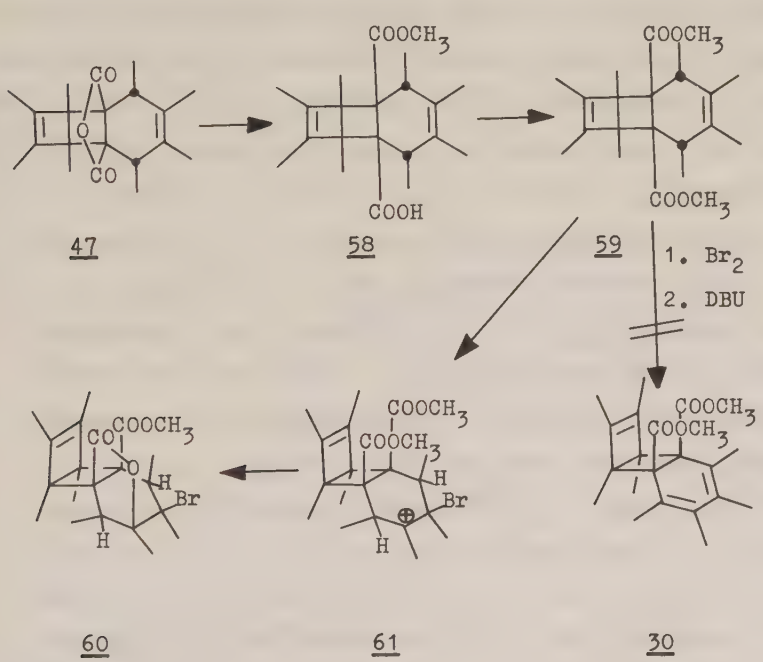
Die Bildung von 54 oder 55 kann entweder über das Dibromid 29 oder das entsprechende Bromoniumion als Zwischenstufe verlaufen. Denkbar ist auch - wie in Schema 8 gezeigt - zunächst die Bildung des gewünschten Anhydrids 22, das dann durch freigewordenen Bromwasserstoff zu 56 protoniert werden kann. Durch anschließende Deprotonierung entsteht

aus 56 das letzten Endes isolierte 54 bzw. 55. Für diese Annahme sprechen Bromierungsversuche in Pentan. Löst man nämlich 47 in Pentan und tropft Brom zu, so beobachtet man, selbst bei Temperaturen bis -78° C, die spontane Bildung weißer HBr-Nebel.

Das von W. MAYER [8a] beschriebene Anhydrid 54 bzw. 55 kann mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung glatt in einen Diester überführt werden. Auch hierdurch läßt sich aber nicht entscheiden, ob 54 oder 55 vorliegt. Das IR-Spektrum zeigt zwar nur eine Ester-Carbonylbande bei 1730 cm^{-1}, obwohl das Molekül nicht symmetrisch ist, aber das NMR-Spektrum zeigt, daß die Verbindung keine Symmetrieebene besitzt. Denn außer den beiden Methylenprotonen (5.33 und 4.91, je 1 H) und unterschiedlichen Estermethylgruppen (3.75, 3.69, je 3 H) kann man sechs verschiedene Methylgruppen (1.88, 1.60, 1.44, 1.22, 1.10, 0.79, je drei H), eine gekoppelte Methylgruppe (0.88, 3 H) und das Quartett des allylischen Protons (2.58) erkennen. Auch das ^{13}C-NMR-Spektrum ist relativ eindeutig: Zwei Ester-Carbonyl-C-Atome (172.6, 169.8) und fünf olefinische C-Atome mit nur vier Signalen (148.3, 139.4, 139.2, 131.3), vier quartäre C-Atome (61.1, 58.9, 57.0, 48.0) und sieben Methylkohlenstoffatome (18.9, 15.6, 14.1, 13.0, 10.2, 9.5, 8.7), die bei off resonance zusammen mit den Estermethyl-C-Atomen (51.4, 51.2) in Quartetts aufspalten. Der Methylenkohlenstoff gibt dabei ein Triplett (113.3) und der das Allylproton tragende Kohlenstoff des Sechsringes ein Dublett (44.8). Wir ordnen dem zur Diskussion stehenden Ester Struktur 57 zu, wobei sich - wie gesagt - eine Position der Methylengruppe wie in 55 nicht aus-

schließen läßt. Zur Darstellung der Verbindung 22 ist dieses Problem jedoch nicht relevant gewesen. Deshalb haben wir auf eine genaue Abklärung verzichtet.

Um die von den Darstellungsversuchen von 22 her bekannten Schwierigkeiten zu umgehen, bietet es sich an, einen prinzipiell anderen Weg einzuschlagen. Da 22 zumindest Säuren gegenüber sehr instabil ist, haben wir versucht, über den Diester 59 zum Ziele zu gelangen.



Schema 9. Versuch zur Darstellung von Ester 30.

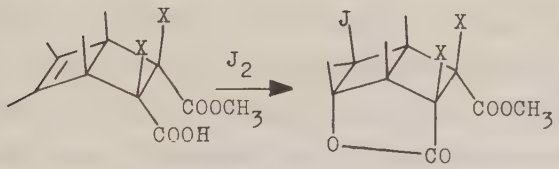
In der Tat kann man 47 mit methanolischer KOH verseifen und zum Halbester 58 teilweise verestern. Mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung geht der Halbester schließlich in den Diester 59 über. Damit scheint der Weg offen für eine direkte Synthese des Diesters 30. Man sollte erwarten, daß 30 stabiler ist als 22, weil keine zusätzliche Ringspannung durch einen Anhydridring das Molekül destabilisieren kann.

Aufgrund der bei den Bromierungsversuchen von 47 erlangten Erfahrung haben wir nunmehr gar nicht erst versucht, ein Dibromid zu isolieren, sondern vielmehr im Eintopfverfahren Brom und anschließend sofort 1.8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en zugetropft. Erhalten wird auf diese Weise allerdings nicht das erwünschte 30, sondern ein noch bromhaltiges Produkt, wie die Analyse und das Massenspektrum zeigen (Molekülpeak bei m/e = 426). Weiteren Aufschluß gewährt das IR-Spektrum. Eine Bande bei 1775 cm^{-1} ist wohl eher einem Lacton zuzuordnen als die Bande bei 1735 cm^{-1}, die einer gesättigten Esterfunktion entspricht. Im NMR-Spektrum des umkristallisierten Produktes (farblose Nadeln, Schmp. 174-175° C) sieht man lediglich eine Estermethylgruppe (3.56, Singulett, 3 H). Vier Singuletts (1.70, 6 H, 1.58, 3 H, 1.42, 3 H, 1.05, 6 H) und zwei Dubletts (1.20, 1.10 je 3 H) und zwei Protonen (3.05 - 2.60, Multiplett) sind im Einklang mit Struktur 60.

Auch das ^{13}C-NMR-Spektrum ist mit der angegebenen Struktur vereinbar. Dieses zeigt zwei Ester-Carbonyl-C-Atome (173.4, 171.4), zwei olefinische C-Atome (144.6, 141.7), die quartären Kohlenstoffe des Ringgerüstes (60.6, 58.1, 53.1,

48.0), den das Halogenatom tragenden Kohlenstoff (89.0), die beiden tertiären C-Atome (43.6, 37.9) und acht verschiedene Methyl-C-Atome (24.3, 21.0, 15.6, 14.1, 11.6, 11.3, 9.6, 9.2).

Die Ausbildung von Lactonen in polycyclischen Ringgerüsten ist nicht neu. Die endo-Dicarbonsäure des Bicyclo[2.2.1]-heptens [37] läßt sich durch Einwirkung von Bleitetraacetat leicht in das entsprechende Dilacton überführen. Ebenso bildet die endo-Dicarbonsäure des Bicyclo[2.2.0]hexens ein Dilacton [19b]. Aus den Halbestern 62a erhielten R. CRIEGEE und F. ZANKER [19c] mit Jod die Jodlactonester 62b mit X = Cl, Br, J.



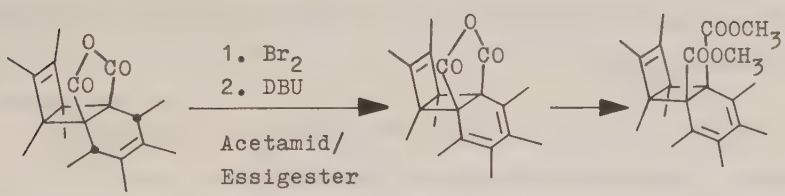
62a 62b

Auch K. ALDER [38] hatte bereits früher ähnliche Bromlactone isoliert. Erstaunlich ist jedoch, daß im Falle von 61 der Lactonring aus einer Estergruppe gebildet wird. Das heißt, die Brückenbildung geschieht entweder unter CH_3Br-Eliminierung oder als Folgereaktion einer primären Hydrolyse einer der beiden Estergruppen zur entsprechenden Monocarbonsäure.

Der in Schema 9 dargestellte Weg zur Synthese von Vertretern des tricyclischen Grundgerüstes 6 ist somit nicht ohne weiteres anwendbar. Wir haben deshalb wieder auf die Anhydride zurückgegriffen und versucht, die dabei von W. MAYER [8a] erkannten Probleme (Schema 8) zu lösen. Da die Isolierung von erwünschtem Anhydrid 22 offensichtlich durch entstehenden Bromwasserstoff vereitelt wird, schienen Versuche mit einer Hilfsbase angebracht, die lediglich dazu dienen soll, HBr abzufangen. W. MAYER [28] hatte bereits Erfolg bei Versuchen in Pentan mit Kaliumkarbonat. Wie jedoch festgestellt werden mußte, ließ sich seine Vorschrift nicht reproduzieren.

Etwa 40 Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln wie Ether, Petrolether, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff und verschiedenen Hilfsbasen (Kaliumkarbonat, Kaliumhydroxid und DBU) unter immer wieder veränderten Bedingungen, wie auch Bromierungsversuche mit N-Bromsuccinimid (NBS), brachten die Erkenntnis, daß ein heterogenes Lösungsmittel-Base-System nicht zum Erfolg führen kann. Tieftemperatur-NMR-Messungen bewiesen schließlich, daß die Anwesenheit von Kaliumkarbonat (grobkörnig, feinkörnig oder gepulvert) bei der Bromierung in Pentan ohne Einfluß auf die spontane Bildung von 54 bzw. 55 ist. Auch Variation der Reaktionszeiten, der Reaktionstemperaturen, der Rührgeschwindigkeiten und Konzentrationen half nicht.

Letztlich lieferte ein schon 1949 beschriebenes Verfahren die erwünschten reproduzierbaren Ergebnisse. Im Verlauf einer Synthese von Vitamin A durch K. ZEILE und H. MEYER [39] erwies sich die Bromierung einer Zwischenstufe in Essigester mit Acetamid als vorteilhaft. Zum Abfangen von entstehendem Bromwasserstoff diente das im Überschuß eingesetzte Acetamid. Nach entsprechender Optimierung konnte diese Methode auch zur Darstellung von 22 mit Ausbeuten um 60 % genutzt werden. Acetamid bildet mit HBr ein in Essigester schwer lösliches Additionsprodukt der Zusammensetzung $(CH_3CONH_2)_2HBr$, wogegen Acetamid selbst in Essigester gut löslich ist [39]. Auf diese Weise gelang es, HBr wirksam zu entfernen und das ersehnte Anhydrid 22 zu erhalten.



47 22 30

Die Reaktion läßt sich im Eintopf-Verfahren durchführen: Dihydro-Anhydrid 47 wird in Essigester gelöst, ein 14-facher Überschuß an frisch sublimiertem Acetamid zugegeben und auf -78° C abgekühlt. Nach dem Zutropfen eines dreifach molaren Bromüberschusses wird ein 6-facher Überschuß an DBU zugetropft. Anschließend wird bei Raumtemperatur 10-15 Stunden

gerührt und aufgearbeitet. Das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) des umkristallisierten Anhydrids 22 (farblose Kristalle vom Schmp. 136-137° C) zeigt die zu erwartenden drei Singuletts der olefinischen Methylgruppen (1.95, 1.82, 1.62, je 6 H) und ein Singulett für die allylischen Vierring-Methylgruppen (1.02, 6 H). Die beiden Singuletts bei 1.95 und 1.82 sind verbreitert und sicherlich den olefinischen Methylgruppen des Sechsringes zuzuordnen, wie Vergleiche mit anderen tetramethylierten Cyclobutenverbindungen zeigen. Das ^{13}C-NMR-Spektrum läßt ein Signal für die Carbonyl-C-Atome des Anhydrids (171.4), drei Signale für olefinische C-Atome (143.6, 129.8, 116.8), zwei Peaks für die allylischen quartären Kohlenstoffe (62.5, 54.8) und vier Peaks für die vier Arten der Methylgruppen (17.1, 15.9, 10.9, 9.6) erkennen. Im off-resonance-Spektrum spalten erwartungsgemäß nur die Methylgruppensignale zu Quartetts auf.

Im IR-Spektrum zeigen sich die für cyclische Anhydride typischen C=O-Valenzschwingungen bei 1850, 1815 und 1770 cm^{-1}. Das UV-Spektrum läßt zwei Maxima erkennen λ_{max} = 302 nm, ε = 1820 und λ_{max} = 224 nm, ε = 6260 (Cyclohexan). Im Massenspektrum erscheint ein für cyclische Anhydride häufig zu beobachtender (M + 1)-Peak bei m/e = 313 (Elektronenstoßionisation).

Versetzt man Anhydrid 22 mit wenig Methanol, wobei sich nicht alles löst, und anschließend mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung, so erhält man nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur glatte Veresterung zu 30. Nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches und Aufnehmen des Rohproduktes in

Ether kristallisieren über Nacht im Kühlschrank farblose Kristalle aus (Schmp. 134-136° C, bei schnellem Aufheizen). Das NMR-Spektrum des getrockneten Produktes zeigt fünf Singuletts (3.55, 1.82, 1.69, 1.57, 0.83, je 6 H, in $CDCl_3$), das IR-Spektrum bei 1735 cm^{-1} eine charakteristische Ester-Carbonyl-Valenzschwingung und das UV-Spektrum zwei Maxima (λ_{max} = 284 nm, ε = 3570; λ_{max} = 246 nm, ε = 3820; Cyclohexan). Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak (m/e = 358) sowohl bei Elektronenstoß- als auch bei Feldionisation. Auch die ^{13}C-NMR-Spektren stützen Struktur 30. Man findet ein Signal für die Carbonyl-C-Atome (173.5), drei Signale für die olefinischen (143.0, 126.5, 121.4) und zwei für die quartären Kohlenstoffatome (61.4, 57.5). Vier Signale (19.5, 15.7, 11.8, 10.7) werden im off-resonance-Spektrum zu Quartetts aufgespalten und sind somit den acht Methylgruppen zuzuordnen, von denen jeweils zwei paarweise zusammenfallen.

2. Sonstige Syntheseversuche

Mit der erfolgreichen reproduzierbaren Darstellung von 22 und 30 war eine Quelle zu den gesuchten persubstituierten $(CH)_{10}$-Systemen erschlossen.

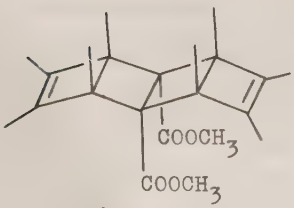
Da sich im Verlaufe dieser Synthese der Aluminiumchlorid-Komplex des Tetramethylcyclobutadiens als nahezu ideales Additionsreagenz erwiesen hatte, erschien es sinnvoll, damit auch andere Reaktionen zu versuchen.

2.1 Alicyclische Reihe

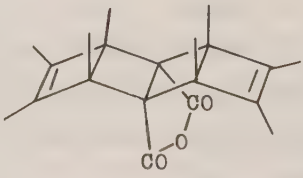
2.1.1 Vorbemerkung

Als geeignete Methode zur Addition von Tetramethylcyclobutadien an Doppelbindungen hat sich bisher die Umsetzung von 3,4-Dijodotetramethyl-cyclobuten-(1) mit Quecksilber [19a] erwiesen. Diese Reaktion verläuft - bis auf die schon oben beschriebenen Nachteile - mit guten Ausbeuten relativ bequem. Ein anderes gängiges Verfahren ist die Reaktion von 3,4-Dichlortetramethyl-cyclobuten-(1) mit Lithium-Amalgam [23c]. In beiden Fällen werden häufig Nebenreaktionen beobachtet, die sich mit metallkatalysierten Umsetzungen durch überschüssiges Quecksilber erklären lassen [40].

Für Additionsreaktionen mit dem Cyclobutadien-Komplex wird dagegen eine äquimolare Menge an $AlCl_3$ [31b] eingesetzt, so daß Nebenreaktionen ausgeschlossen sein sollten. Es ist somit zu vermuten, daß mit Hilfe dieser Methode bisher nicht zugängliche Verbindungen synthetisiert werden können. Es bietet sich geradezu an, auf diese Weise die Darstellung persubstituierter Verbindungen des tetracyclischen Grundkörpers 9 in Angriff zu nehmen.

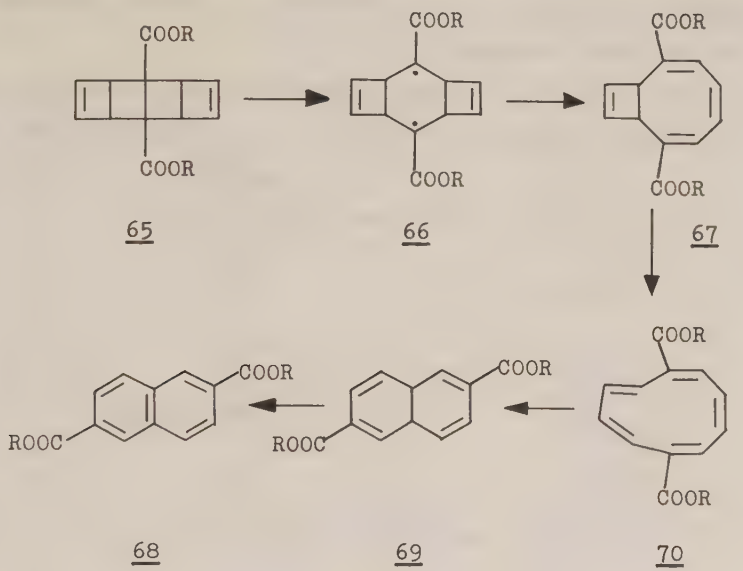


63



64

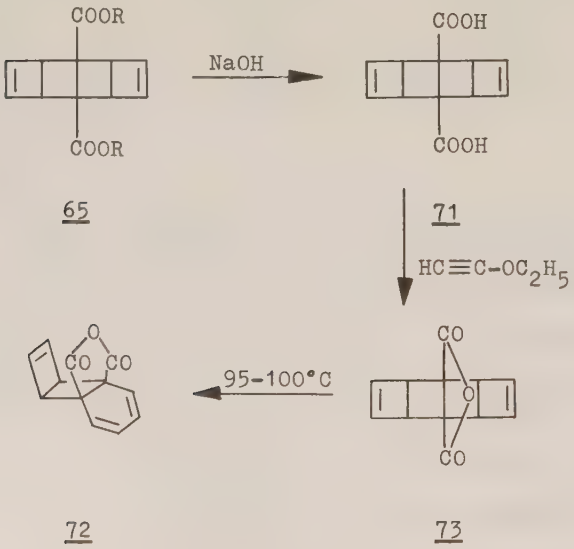
Verbindungen dieser Art sind bereits bekannt. So ist durch zweifache Addition von Cyclobutadien an Acetylendicarbonsäuredimethylester der Diester 65 zugänglich. Nach H. D. MARTIN [41] erfolgt bei der Thermolyse von 65 eine C-C-Spaltung zwischen den beiden Estergruppen.



Schema 10. Reaktionen des Tetracyclus 65.

Der Tetracyclus öffnet zum Diradikal 66, das durch die Methoxycarbonylgruppen stabilisiert wird. Als weitere Zwischenstufen formuliert MARTIN den bicyclischen Diester 67, der über 70 in trans-9,10-Dihydronaphthalin 69 übergeht. Diester 69, der sich NMR-spektroskopisch nachweisen läßt, wird leicht und quantitativ zum Naphthalin 68 dehydriert [42].

Das unsubstituierte Anhydrid 73 ist aus 65 zugänglich. Verseifung des Diesters 65 mit Natronlauge zur entsprechenden Dicarbonsäure 71 und anschließende Wasserabspaltung mit Ethinylethylether [43] führt zum tetracyclischen Anhydrid 73 [44]. Die Anhydridbrücke verhindert bei der Thermolyse von 73 eine Spaltung in der von MARTIN [41] beobachteten Weise. Erhitzen in Dioxan auf 95-100° C führt vielmehr in glatter Reaktion zum tricyclischen Anhydrid 72 [44].



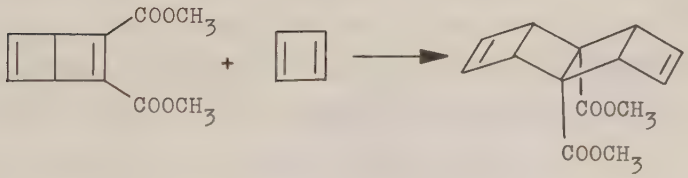
Schema 11. Umsetzungen von 65.

Das Thermolyseprodukt 72 ist eine recht instabile Verbindung, die leicht polymerisiert. In Lösung ist sie haltbar, in Substanz jedoch nur schwer zu handhaben [44].

Permethylierte Vertreter wie 63 oder 64 könnten dagegen stabiler sein. Die sterische Beanspruchung der Methylgruppen kann allerdings nicht nur ein anderes Thermolyseverhalten bewirken [42], sondern möglicherweise auch eine Synthese erschweren.

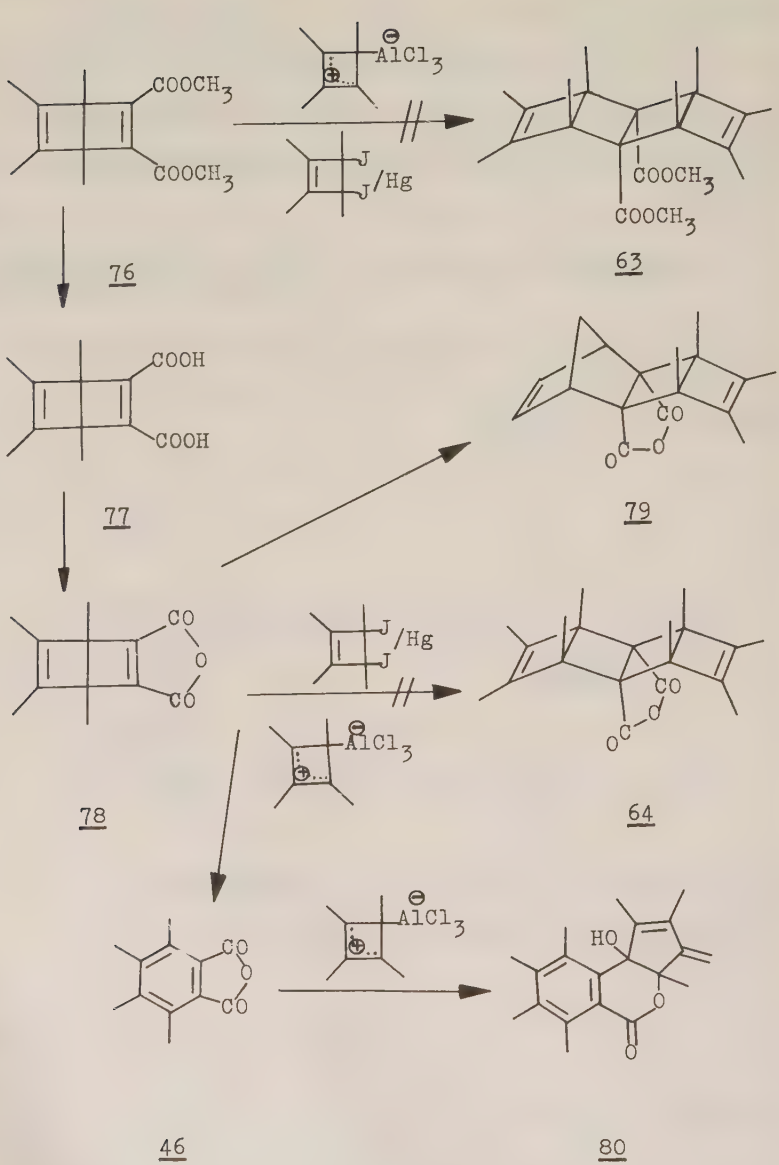
2.1.2 Synthesen mit Derivaten der Tetramethyldewarphthalsäure

Die Darstellung des Diesters 65 gelingt durch Addition von Cyclobutadien an Dewarphthalsäuredimethylester, wie H. D. MARTIN [42] zeigen konnte.



74 75 65

Es liegt nahe, die Synthese eines octamethylierten Diesters 63 auf analogem Wege durchzuführen.



Schema 12. Versuche zur Darstellung von 63.

An den bereits bekannten Tetramethyl-dewarphthalsäure-dimethylester [31b,45] 76 sollte man entweder über den Aluminiumchlorid-Komplex oder mit der Dijodid/Quecksilber-Methode Tetramethylcyclobutadien addieren können. In beiden Fällen ist keine Addition zu beobachten, sondern Isomerisierung zum Aromaten.

Verseifen von 76 mit methanolischer Kalilauge führt zur erwarteten Dicarbonsäure 77 [31b], aus der man durch Wasserabspaltung mit Ethinylethylether [43] das Anhydrid 78 erhält.

Das erhaltene Rohprodukt von 78 kann durch Filtration über Kieselgel vorgereinigt werden. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels bei Raumtemperatur bildet sich unlösliches Polymeres. Erst mehrmaliges verlustreiches Umkristallisieren aus Pentan ergibt farblose Kristalle. Das NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des so gereinigten Produktes zeigt nur die zu erwartenden Signale bei 1.63 (Singulett, 6 H) und 1.30 (Singulett, 6 H).

Interessant ist das IR-Spektrum von 78. In Chloroform erkennt man eine schwache Bande bei 1830 cm^{-1} und eine starke bei 1750 cm^{-1}. Die Absorptionslage ist, vielleicht auf Grund der starken Spannung des Moleküls, erniedrigt. Die Valenzschwingung der C=C-Bindung erscheint bei 1615 cm^{-1}. Ein IR-Spektrum in Kaliumbromid liefert zwei gleich starke Carbonylabsorptionen bei 1755 und 1730 cm^{-1}. Lage und Art der Banden stimmen nicht überein mit den für cyclische Anhydride typischen Absorptionen und sind eher charakteristisch

für offenkettige Anhydride. Allerdings existiert noch kein analoges cyclisches ungesättigtes Anhydrid, dessen IR-Spektrum zum Vergleich herangezogen werden könnte. Einen ungefähren Vergleich ermöglicht immerhin das Norbornadien-2,3-dicarbonsäureanhydrid [43b], dessen IR-Spektrum ebenfalls nicht die für cyclische Anhydride typischen Absorptionen zeigt.

Erst das ^{13}C-NMR-Spektrum sorgt für mehr Klarheit. Man erkennt zwar ein Signal für die beiden Carbonyl-C-Atome bei 156 ppm, zwei Signale für die vier olefinischen Kohlenstoffatome (150, 141), ein Signal für die allylischen (56) und zwei Signale für die vier Methylgruppen (10.0, 8.7), aber außer den Carbonyl- und Methylsignalen sind alle mehrfach aufgespalten. Damit ist klar, daß 78 trotz vielfältiger Reinigungsprozeduren nicht sauber erhalten wird, sondern im Gemisch mit offensichtlich intermolekular gebildeten oligomeren Anhydriden.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak (m/e = 205, Elektronenstoßionisation), das UV-Spektrum (Cyclohexan) Maxima bei λ_{max} = 270 nm (ε = 2980) und λ_{max} = 230 nm (ε = 5670) mit einer Schulter bei 322 nm.

Versuche, das Anhydrid durch Chromatographie zu reinigen, führen zu großen Verlusten, da selbst bei einer schnellen DC-Trennung sehr leicht Tetramethylphthalsäureanhydrid gebildet wird, sowohl an SiO_2 als auch an Al_2O_3. Auch Stehenlassen bei Raumtemperatur führt zur Bildung des unerwünschten Aromaten. Zwar läßt sich Anhydrid 78 anschließend wieder mit Pentan lösen, aber das ^{13}C-NMR-Spektrum des so behandelten Produkts weist immer noch die Signale der Begleitsubstanzen auf

Da sich 78 einer weitergehenden Reinigung entzieht, läßt sich eine eindeutige Identifizierung nur durch Derivate erreichen. Die Doppelbindung des Anhydridringes ist infolge ihrer erhöhten Reaktivität ein ideales Dienophil. Das beweist das Verhalten gegenüber Cyclopentadien, das bei Raumtemperatur allerdings nur in geringen Ausbeuten reagieren kann, weil die Valenzisomerisierung des Dewarbenzol-Systems schneller abläuft. Wenn man jedoch eine Lösung von 78 mit frisch destilliertem Cyclopentadien bei nur 5° C zwei Tage lang rührt, so erhält man in hoher Ausbeute (54 %, ermittelt aus den Integralen des Rohprodukt-NMR-Spektrums) das gewünschte Additionsprodukt 79.

Das NMR-Spektrum des aus Pentan umkristallisierten Produkts 79 (farblose Kristalle, Schmp. 168-169° C) läßt außer den beiden Singuletts der Methylgruppen (1.59, 1.17, je 6 H) noch drei Multipletts (6.4-6.3, 3.2-3.05, 2.1-2.0, je 2 H) der olefinischen, allylischen und Methylenbrücken-Protonen erkennen. Das IR-Spektrum zeigt mit Signalen bei 1845, 1835 und 1760 cm^{-1} ein für cyclische Anhydride typisches Absorptionsmuster.

Aufschlußreich ist das Massenspektrum. Weder im Elektronenstoßionisations- noch im Felddesorptionsspektrum ist der Molekülpeak zu erkennen, dafür sind aber zwei Bruchstücke eindeutig zu interpretieren. Die in hohen Prozentsätzen auftretenden Massen für Cyclopentadien (m/e = 66) und Tetramethylphthalsäureanhydrid (m/e = 205, $M^+ + 1$) schließen jeden Zweifel an der Struktur von 79 aus.

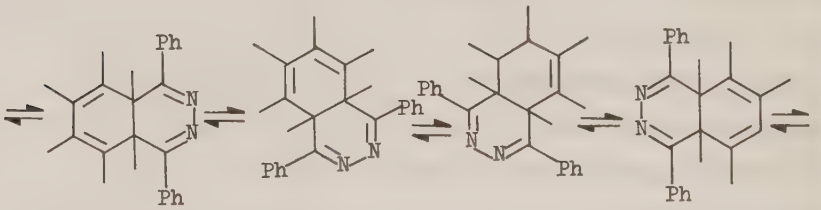
Die Massenspektren von 79 deuten bereits an, daß das Molekül nicht sehr stabil ist. So erreicht man auch durch Sublimation bei 50° C/0.03 Torr keine analysenreine Substanz. Wie das NMR-Spektrum zeigt, findet sich im Sublimat immer noch ein Anteil von 5 % Tetramethylphthalsäureanhydrid (ermittelt aus den Integralen). Da aber bereits das Massenspektrum einen eindeutigen Beweis für 79 und damit auch 78 liefern kann, ist auf eine weitere Reinigung verzichtet worden, zumal ein weiterer Strukturbeweis für 78 in seinem Thermolyseverhalten zu sehen ist. Nach 2 Stunden bei 70° C ist eine glatte Isomerisierung zu 46 eingetreten. Noch mehr als der Diester 76 scheint das Anhydrid 78 prädestiniert für eine Addition von Tetramethylcyclobutadien an die carbonyl-konjugierte Doppelbindung zu sein. Doch weder mit der Dijodid/Quecksilber-Methode noch über den Aluminiumchlorid-Komplex erreicht man eine Additon zum gewünschten Anhydrid 64. In beiden Fällen erhält man als Hauptprodukt Verbindung 46. Mit dem $AlCl_3$-Komplex bekommt man allerdings ein weiteres Produkt, das im Massenspektrum einen Molekülpeak bei m/e = 312 zeigt. Daran kann man erkennen, daß tatsächlich eine Addition des Cyclobutadiens stattgefunden hat. Die Umsetzung des Aromaten 46 mit dem $AlCl_3$-Komplex führt zur gleichen Substanz. Diese unabhängige Synthese beweist, daß die Addition nicht an eine Doppelbindung erfolgt sein kann. Vielmehr wird Tetramethylcyclobutadien in der schon in Schema 7 beschriebenen Weise an den Anhydridring addiert. Ein analoges Produkt wurde auch von W. MAYER [8a] bei der Addition von Tetramethylcyclobutadien an Phthalsäureanhydrid gefunden. Das IR-Spektrum zeigt bei 1685 cm^{-1} eine durch Konjugation stark zu niedrigen Wellenzahlen verschobene Lactonbande, bei 3200-3600 cm^{-1}

die Bande einer OH-Valenzschwingung und bei 1555 cm^{-1} die Bande der C=C-Valenzschwingung. Im NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des aus Ether umkristallisierten Produkts (farblose Kristalle, Schmp. 153-155° C) erkennt man die Singuletts zweier olefinischer Methylenprotonen (4.99, 4.95, je 1 H), zwei Singuletts aromatischer Methylgruppen (2.50, 2.23, je 6 H) und drei Singuletts für zwei olefinische (1.79, 1.68, je 3 H) und eine allylische (1.39, 3 H) Methylgruppe. Das NMR-Spektrum in Benzol-d_6 bringt noch eine weitere Aufspaltung der aromatischen Methylgruppen in vier einzelne Singuletts, so daß alle Methylgruppen getrennt erscheinen (5.01, 4.77, Singuletts, je 1 H; 2.43, 2.32, 1.73, 1.65, 1.40, 1.22, 1.08, Singuletts, je 3 H). Auch das ^{13}C-NMR-Spektrum stimmt mit der angegebenen Struktur überein. Aufgrund der unsymmetrischen Struktur erhält man 20 verschiedene Signale: das Carbonyl-C-Atom (164.2), 9 verschiedene olefinische C-Atome (152.9, 142.6, 140.0, 137.4, 136.6, 135.9, 135.3, 133.8, 121.3), das C-Atom der Methylengruppe (106.0), das im off-resonance-Spektrum zum Triplett aufspaltet, zwei allylische Kohlenstoffatome (90.8, 80.3) und 7 verschiedene Methyl-C-Atome (19.3, 18.8, 17.9, 17.4, 16.7, 10.8, 10.2), die im nicht entkoppelten Spektrum Quartetts darstellen. Das UV-Spektrum weist drei Maxima auf: λ_{max} = 305 nm, ε = 1940; λ_{max} = 260 nm, ε = 6440; λ_{max} = 235 nm, ε = 15 230. Die gleiche Verbindung 80 wird auch bei der später beschriebenen Thermolyse des Anhydrids 82 erhalten. Dort wird auch ein möglicher Bildungsmechanismus diskutiert.

2.2 Heterocyclische Reihe

2.2.1 Vorbemerkung

Die in der Einleitung beschriebene Möglichkeit der [1,5]-Ringwanderung von 9,10-Dihydronaphthalinen sollte nicht nur auf carbocyclische Vertreter beschränkt sein. So hatte M. SCHNEIDER [15] bereits Hinweise gefunden, daß Diaza-Analoga einer solchen Ringwanderung unterliegen können. Da die Thermolyseprodukte seiner Derivate sich jedoch durch Tautomerisierung stabilisieren können, läßt sich die Ringwanderung damit nicht eindeutig nachweisen. In einem persubstituierten Vertreter sind derartige Nebenreaktionen allerdings ausgeschlossen, so daß der Nachweis eines derartigen Phänomens gelingen müßte.

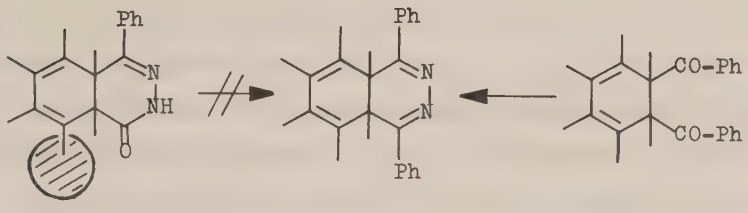


81 81 81 81

Schema 13. Fluktuation in Diazadihydronaphthalinen.

Die persubstituierte Verbindung 81 kann entweder nur eine Ringöffnung zum Diaza-[10]Annulen eingehen oder eine entartete Valenzisomerisierung in der in Schema 13 angegebenen Weise.

Die Darstellung von 81 ist schon mehrfach versucht worden [8a,15,40b]. So wollte M. SCHNEIDER [15] das Pyridazinon 82 mit Phenyllithium zum gewünschten 81 umsetzen, was jedoch nicht gelang. Der Grund für das Mißlingen liegt vermutlich in der sterischen Hinderung durch die am Diensystem sitzende Methylgruppe (im Formelbild 82 durch einen Kreis gekennzeichnet).

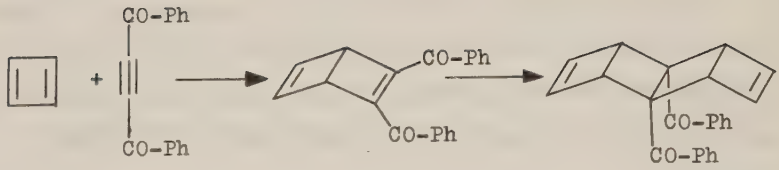


82 81 83

Ein ideales Ausgangsreagenz sollte die Dibenzoylverbindung 83 sein, die durch Hydrazinkondensation die gewünschte Diazaverbindung liefern müßte. Die Umsetzung mit Hydrazin sollte sehr leicht verlaufen. Die Schwierigkeit liegt in der Synthese der bisher unbekannten Verbindung 83 [8a,15].

2.2.2 Weg über Dibenzoyl-Verbindungen

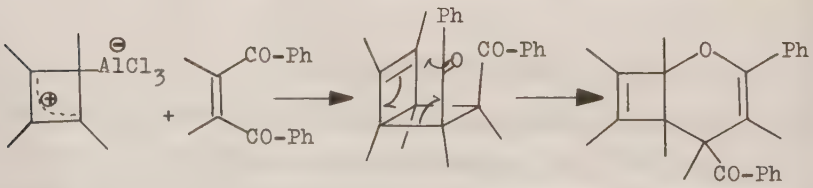
Die Synthese der bekannten tetracyclischen Dibenzoylverbindung 86 [46] geht von Dibenzoylacetylen 84 aus. Durch Addition von Cyclobutadien, das aus dem Eisentricarbonyl-Komplex freigesetzt wird, erhält man daraus das Dewarbenzolderivat 85; eine weitere Cyclobutadien-Addition liefert den Tetracyclus 86.



75 84 85 86

Nach gleichem Konzept sollte auch 88 durch Umsetzung von 2,3-Dibenzoyl-buten-(2) 87 mit Tetramethylcyclobutadien darstellbar sein. Durch Ringöffnung sollte 88 in das gewünschte 83 übergehen.

Die Reaktion der Dibenzoylverbindung 87 mit Dijodid 24 und Quecksilber führte jedoch in einer nicht erwarteten metallkatalysierten Umsetzung zu 2,5-Diphenyl-3,4-dimethyl-furan[40]. Bei der Reaktion von 87 mit Dichlorid 31 und Lithium-Amalgam ließ sich lediglich das Dimere des Tetramethyl-cyclobutadiens isolieren [40b].

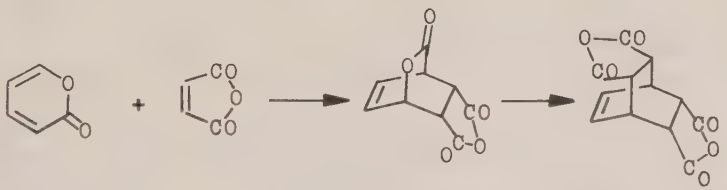


87 88 89

Die Umsetzung von 87 mit dem Aluminiumchlorid-Komplex ergibt eine Addition zu 88. Die endo-Stellung der Benzoylgruppen ist allerdings ideal für eine Oxa-Cope-Umlagerung, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen auch spontan eintritt. Das Produkt, das sich nach der Aufarbeitung isolieren läßt, ist ein Feststoff, dessen NMR-Spektrum sich mit der Struktur 89 vereinbaren läßt.

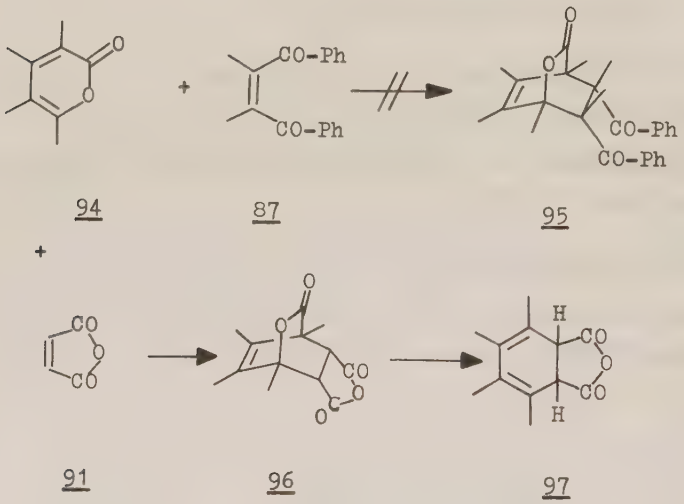
Vergleiche mit Ergebnissen von M. SCHNEIDER [15], der ein analoges Oxa-Cope-Umlagerungsprodukt aus einem ähnlichen Vorläufer erhalten hat, bestätigen den vermuteten Reaktionsablauf.

Ein weiteres Konzept zur Darstellung von 83 geht aus von Tetramethyl-α-pyron 94 [44,48]. Additionsreaktionen an α-Pyrone sind bekannt [49].



90 91 92 93

So erfolgt mit Maleinsäureanhydrid nicht nur eine einfache Addition an den unsubstituierten Vertreter 90 zu 92, sondern nach anschließender CO_2-Eliminierung nochmalige Addition des Maleinsäureanhydrids an die entstandene Doppelbindung zum zweifachen Anhydrid 93.



94 87 95

91 96 97

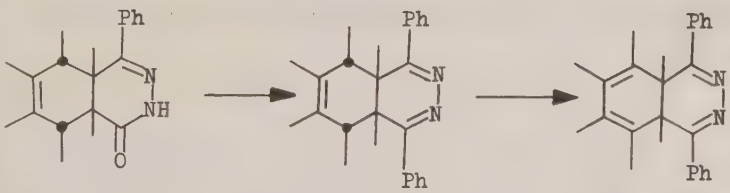
Schema 14. Reaktionen des α-Pyrons 94.

Dementsprechend sollte man eigentlich eine Addition von Dibenzoylbuten 87 an Tetramethyl-α-pyron 94 erwarten. Doch selbst bei erhöhter Temperatur und längerer Reaktionszeit ist keine Addition festzustellen. Verfolgt man die Reaktion im NMR-Spektrum, so sieht man lediglich den allmählichen Zerfall der Dibenzoylverbindung, während sich das α-Pyron als völlig temperaturstabil erweist.

Daß sich Tetramethyl-α-pyron tatsächlich für derartige Additionsreaktionen eignet, läßt sich wiedrum mit Maleinsäureanhydrid zeigen. Man erhält unter spontaner CO_2-Eliminierung des primären Additionsproduktes 96 Tetramethyl-1,2-dihydrophthalsäureanhydrid 97, das sehr leicht dehydriert wird. Isolieren läßt sich letzten Endes nur Tetramethylphthalsäureanhydrid 46.

2.2.3 Weg über Dihydro-Derivate

Da der Zugang zu 81 über die Dibenzoylverbindung 83 sich als nicht durchführbar erweist, bietet es sich an, auf ein älteres Konzept [15] zurückzugreifen. Da, wie schon ausgeführt, der letzte Reaktionsschritt von 82 nach 81 aus sterischen Gründen [15] behindert wird, ist ein Weg eingeschlagen worden, bei dem räumliche Beanspruchungen weniger ausgeprägt sein sollten.

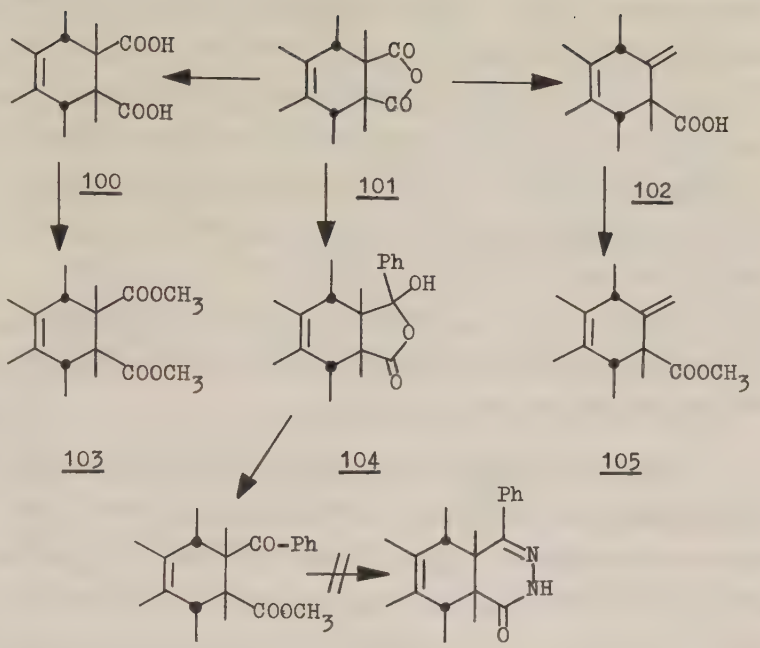


98 99 81

In der Verbindung 98 sind die fraglichen Methylgruppen nicht so starr fixiert wie in 82, weil der carbocyclische Ring nur eine Doppelbindung trägt und damit viel beweglicher ist. Der Angriff von Phenyllithium am Reaktionszentrum sollte damit erleichtert werden, so daß 99 ohne weiteres zugänglich sein sollte. In einem zweiten Reaktionsschritt müßte man dann im carbocyclischen Ring die zweite Doppelbindung einführen, um das gewünschte Produkt 81 zu erhalten.

Aus Tetramethylbutadien 33 und Dimethylmaleinsäureanhydrid läßt sich durch eine Diels-Alder-Reaktion [27] das permethylierte Anhydrid 101 darstellen [50]. Dessen Struktur folgt aus den Spektren.

Wird das Anhydrid mit der äquimolaren Menge Phenyllithium in Ether bei Raumtemperatur gerührt, entsteht nicht die erwartete Pseudosäure 104, sondern die Dicarbonsäure 100, die bei Veresterung mit Diazomethan den Diester 103 liefert. Die gemessenen NMR- und IR-Spektren beweisen die Strukturen 100 und 103.



Schema 15. Versuch zur Darstellung von 99.

Daraufhin haben wir einen dreifach molaren Überschuß Phenyllithium in Ether, bezogen auf das Anhydrid 101, eingesetzt, die Reaktion drei Tage unter Rückfluß gehalten und das aufgearbeitete Produkt an SiO_2 mit Ether/Petrolether chromatographiert. Wie die NMR-Spektren der einzelnen Fraktionen zeigen, tritt unter diesen Bedingungen keine Phenylierung ein. Vielmehr erhält man NMR- und IR-Spektren, die auf ein Molekül der Struktur 102 schließen lassen.

Im NMR-Spektrum (CCl_4) erscheinen die mit den Ringprotonen koppelnden Methylgruppen in 3- und 6-Stellung als Dubletts (1.05, 1.15, je 3 H), die Methylgruppe in 1-Stellung als Singulett (1.40, 3 H) und die olefinischen Methylgruppen als ein einziges Singulett (1.70, 6 H). Die Methylenprotonen treten als Dubletts (5.0 und 5.2, je 1 H) und die Ringprotonen als Quartetts auf (2.1 und 2.75, je 1 H). Das IR-Spektrum von 102 (CCl_4) zeigt bei 1700 cm^{-1} die Bande der C=O-Valenzschwingung und von 2500 - 3300 cm^{-1} die breite Bande der OH-Valenzschwingung.

Die Veresterung von 102 mit Diazomethan ergibt einen farblosen kristallinen Feststoff, dem nach den NMR-, IR- und MS-Spektren die Struktur 105 zukommen muß. Das NMR-Spektrum (CCl_4) zeigt im Prinzip die gleichen Signale (0.95, 1.20, Dubletts, je 3 H; 1.30, Singulett, 3 H; 1.65, Singulett, 6 H; 2.10, 2.70, Quartetts, je 1 H; 4.95, 5.05, Dubletts, je 1 H) wie 102, zusätzlich jedoch das Signal der Estermethylgruppe (3.60, Singulett, 3 H). Im IR-Spektrum des Esters erscheint eine für gesättigte Ester typische Carbonylbande bei 1735 cm^{-1}.

Die Bildung von 102 aus 101 ist erstaunlich. Ein einsichtiger Mechanismus ist nicht ohne weiteres anzugeben. Immerhin ist zu vermuten, daß nach einer tatsächlich erfolgten Phenylierung, bedingt durch den großen Überschuß, an demselben C-Atom nochmals phenyliert wird. Denn für die anschließende formale Abspaltung von Diphenylcarbinol aus der geöffneten Form [40b] gibt es Beispiele [51]. Eigentlich hätte man eher eine

Cram-Spaltung unter Verlust von Benzophenon und Ausbildung eines Dihydro-Derivats von 102 erwartet. Schließlich ist es aber doch gelungen, die gesuchte Pseudosäure 104 in die Hände zu bekommen. Sie ist zu fassen, wenn man das Anhydrid 101 einen Tag mit einem 1,2-fach molaren Überschuß Phenyllithium unter Rückfluß in Ether umsetzt. Die Aufarbeitung und anschließende Chromatographie des Produktgemisches ergibt Verbindung 104. Die farblose Substanz (Schmp. 159-164° C) zeigt im NMR-Spektrum ($CDCl_3$) das Multiplett der Phenylprotonen (7.20-7.80, 5 H), ein Singulett für das Proton der Hydroxylgruppe (3.40, 1 H), ein breites Multiplett für die Ringprotonen (1.75-2.20, 2 H) und mehrere Signale zwischen 1.20-1.75 (ges. 18 H), die erst in Methanol-d_4 so aufspalten, daß man sie den einzelnen Methylgruppen zuordnen kann. Im IR-Spektrum ($CHCl_3$) erscheint die OH-Bande bei 3100-3500 cm^{-1} und die Lacton-Bande bei 1765 cm^{-1}.

Die Veresterung der Pseudosäure mit Diazomethan liefert den gewünschten Benzoylester 106. Quantitativ verläuft die Veresterung allerdings erst nach mehrtägigem Stehenlassen der Säure mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung. Das NMR-Spektrum des durch Chromatographie gereinigten farblosen öligen Esters zeigt außer dem Multiplett der fünf phenylischen Protonen (7.1-7.7) und dem Singulett der Estermethylgruppe (3.7, 3 H) die Quartetts der beiden Ringprotonen (2.0, 2.5, je 1 H), die Singuletts der olefinischen Methylgruppen (1.70, 1.80, je 3 H), die Dubletts der allylischen Methylgruppen (1.0, 1.1, je 3 H) und die Singuletts der 1,2-ständigen Methylgruppen (1.10, 1.20, je 3 H). Das IR-Spektrum des Benzoylesters 106 zeigt bei 1730 cm^{-1}, 1680 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} die

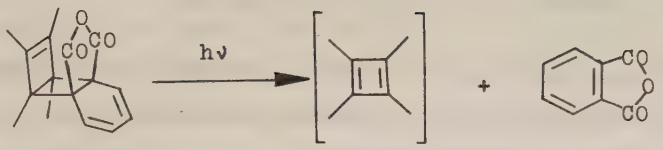
typischen Benzoylbanden.

Im nächsten Reaktionsschritt müßte der Benzoylester 106 mit Hydrazin zum Pyridazinon 98 umgesetzt werden. Diese Hydrazinkondensation gelingt jedoch nicht. Mehrere Versuche mit veränderten Reaktionsbedingungen haben lediglich ergeben, daß keine Umsetzung stattfindet. Der Grund für die Reaktionsträgheit ist wohl darin zu sehen, daß die allylischen Methylgruppen in 106 den Angriff des Hydrazins an die Carbonyl-C-Atome trotz der relativ großen Mobilität des Sechsringes sterisch stark behindern.
Die Desaktivierung scheint sogar wesentlich größer zu sein als beim Cyclohexadienderivat von M. SCHNEIDER [15], das mit Hydrazin immerhin noch eine Kondensation zu 82 einging.

3. Reaktionen des Anhydrids 22

3.1 Vorbemerkung

Verbindungen des tricyclischen Grundkörpers 6 eignen sich ausgezeichnet als Vorläufer von Cyclobutadienen [18]. So läßt sich das tetramethylierte Anhydrid 21, das von W. MAYER [8a] untersucht worden ist, leicht spalten. Die entstehenden Produkte, Phthalsäureanhydrid und Tetramethylcyclobutadien bzw. dessen Dimeres, erhält man sowohl beim Belichten als auch bei der Thermolyse von 21.



21 13 107

Mit dem Tricyclus 21 eröffnet sich somit ein bequemer Zugang zu Tetramethylcyclobutadien. Grund für die leicht ablaufende Spaltung von 21 ist die Bildung eines aromatischen Partnermoleküls.

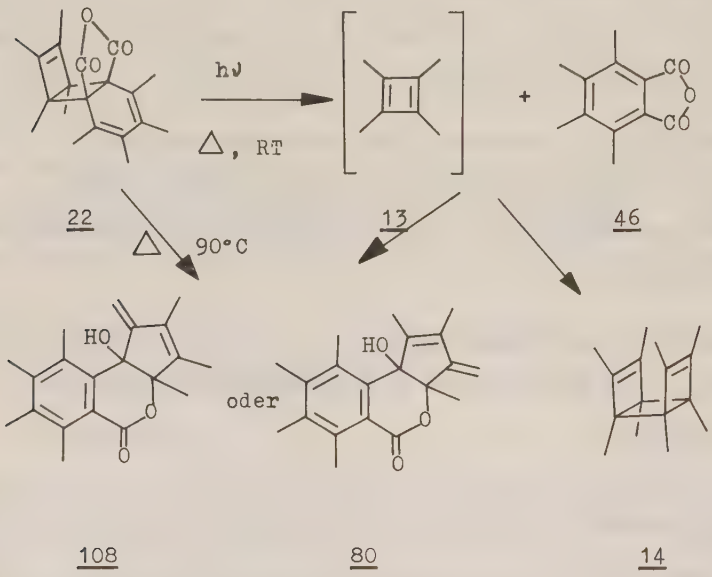
Die gleichen Betrachtungen gelten auch für das octamethylierte Anhydrid 22, für das man eher eine noch größere Spaltungstendenz erwartet.

3.2 Photochemische und thermische Spaltung von Anhydrid 22

Man findet in der Tat eine starke Tendenz des Anhydrids 22, in Tetramethylphthalsäureanhydrid und Tetramethylcyclobutadien zu zerfallen. Das äußert sich in einer beträchtlichen Instabilität, so daß 22 nicht ohne Komplikationen zu handhaben ist. Denn schon bei Raumtemperatur tritt allmählicher Zerfall ein. 22 ist damit der einzige bekannte Tricyclus, der bereits bei Raumtemperatur einen Zugang zu Tetramethylcyclobutadien eröffnet. Zwar kann man NMR-spektroskopisch nicht die Bildung von LOUISschem Kohlen-

wasserstoff 14 beobachten, weil das entstehende Cyclobutadien anderweitig abreagiert, aber der allmähliche Zuwachs an Tetramethylphthalsäureanhydrid beweist die Spaltung.

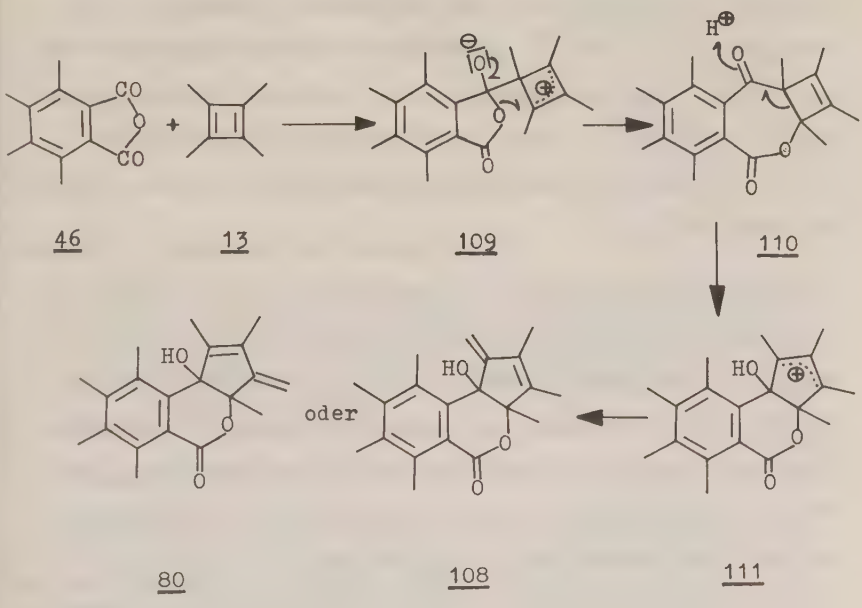
Auch Belichtung bewirkt einen Zerfall nach dem Alder-Rickert-Schema [52]. Hierbei wird außer Phthalsäureanhydrid noch LOUISscher Kohlenwasserstoff gefunden.



Schema 16. Spaltung von Anhydrid 22.

Eine Thermolyse bei 90° C bringt schließlich außer 46 noch ein weiteres Produkt 80 bzw. 108, das als Folgeprodukt der primären Spaltungsbruchstücke anzusehen ist. Denn die Spektren dieser Verbindung sind identisch mit dem Additionsprodukt von Tetramethylcyclobutadien an Tetramethylphthalsäureanhydrid.

Die spektralen Daten von 80 bzw. 108 wurden bereits in Abschnitt 2.1.2 besprochen. Nicht eindeutig geklärt ist allerdings die genaue Position der Methylengruppe. Für den Bildungsmechanismus von 80 bzw. 108 gibt es mehrere Hinweise. So läßt sich auf ähnliche Weise die Entstehung von 49 erklären (Abschn. 1.3.). Auch W. MAYER [8a] diskutiert eine tetramethylierte Methylenverbindung ähnlicher Struktur. In allen diskutierten Fällen erfolgt eine ionische Addition des Tetramethylcyclobutadiens an eine Carbonylfunktion des Anhydridringes.



46 13 109 110

80 108 111

Schema 17. Mechanismus der Bildung von 80 / 108 .

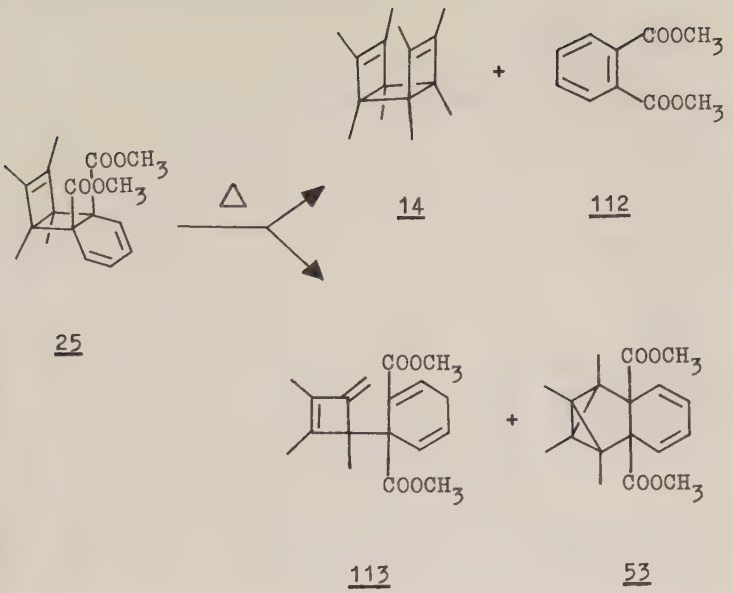
Das primäre Additionsprodukt 110 wird an der Ketogruppe protoniert, so daß eine Aufweitung des Vierringes zum Fünfring stattfinden kann. Aus der mesomeren Zwischenstufe 111 kann durch Deprotonierung entweder 80 oder 108 entstehen.

4. Reaktionen des Diesters 30

4.1 Vorbemerkung

Auch hier scheint es sinnvoll, zunächst das Verhalten des tetramethylierten Diesters 25 zu betrachten. Im Thermolysegemisch von 25 sind nach dem Aufarbeiten insgesamt vier Produkte enthalten [8a]. Außer LOUISschem Kohlenwasserstoff und Phthalsäuredimethylester, die beide als Produkte einer dem Anhydrid 21 analogen Spaltungsreaktion aufzufassen sind, entstehen die Methylenverbindung 113 und das Bicyclobutanderivat 53.

Das Thermolyseverhalten des persubstituierten Diesters 30 ist nicht ohne weiteres vorherzusagen, denn der Einfluß der vier zusätzlichen Methylgruppen am Sechsring bewirkt möglicherweise ein anderes Verhalten. Inwieweit sterische Einflüsse eine Rolle spielen, kann nur abgeschätzt werden. Dabei verlockt nicht nur eine Untersuchung des Thermolyse- und Photolyseverhaltens von 20; vielmehr ist auch von Interesse, ob in Konkurrenz zur Spaltung unter Anwendung von Katalysatoren eventuell neue Valenzisomerisierungen ausgelöst werden können. Außer Umlagerungsreaktionen poly-

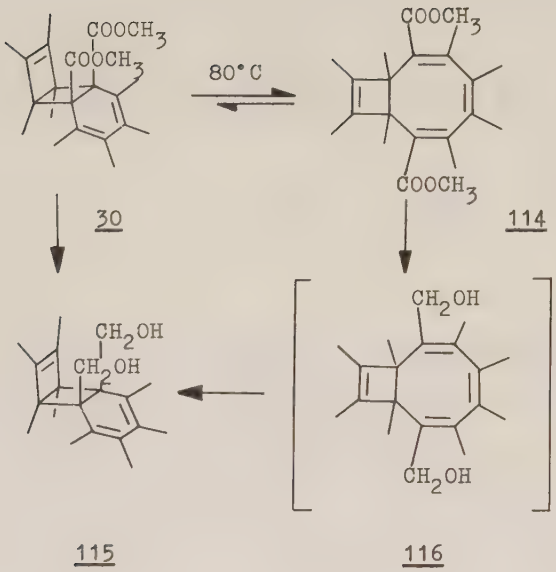


Schema 18. Spaltung von Diester 25.

cyclischer Verbindungen an Silber-Ionen sind in jüngster Zeit auch oberflächenkatalysierte Reaktionen an SiO_2 oder Al_2O_3 [36] bekannt geworden.

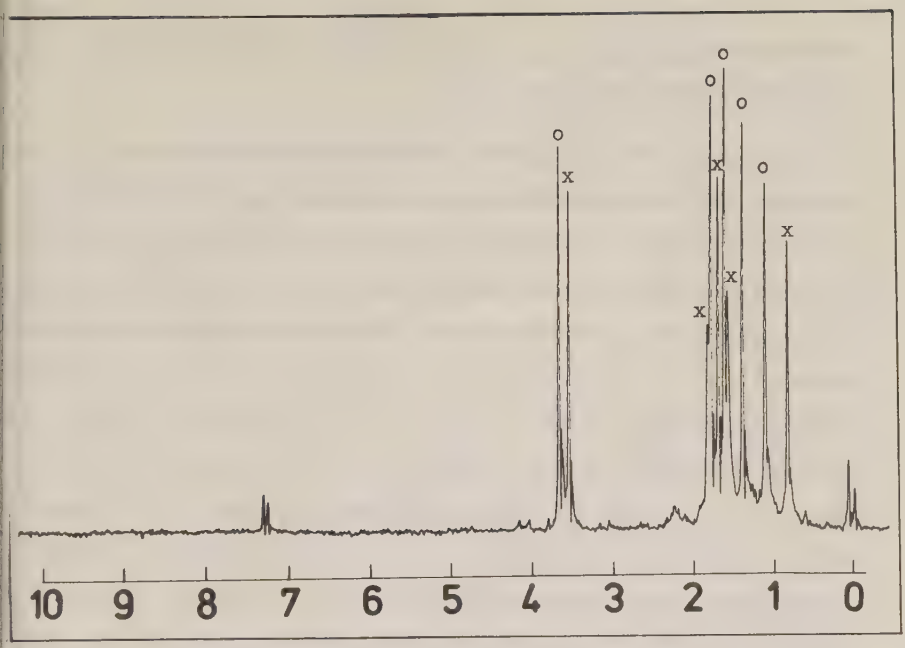
4.2 Thermolyse bei 80° C

Erfolgt die Thermolyse in siedendem Benzol, zeigt die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion, daß in glatter Umsetzung ohne irgendwelche Nebenreaktionen eine Ringöffnung des tricyclischen Esters 30 zum bicyclischen Ester 114 stattfindet.



Schema 19. Thermisches Verhalten von 30 bei 80° C.

Die Reaktion verläuft nicht quantitativ, sondern führt zu einem thermischen Gleichgewicht. Nach 20 Stunden bei 80° C ist der Anteil an 114 auf mehr als 50 % gewachsen (ermittelt aus dem NMR-Spektrum des Thermolysegemisches). Dieser Prozentsatz bleibt auch bei längerem Erhitzen konstant.



NMR-Spektrum des Thermolysegemisches nach 20 Stunden bei 80° C (aufgenommen in $CDCl_3$).

x = Signale des tricyclischen Diesters 30

o = Signale des bicyclischen Diesters 114

Die Trennung des Thermolysegemisches kann sowohl säulen- (SiO_2, Ether/Petrolether = 1 : 2) als auch dünnschicht-chromatographisch (SiO_2, 0.75 mm Schichtdicke, Ether/Petrolether = 1 : 2) durchgeführt werden. Der Bicyclus 114 wird nach 30 eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt an der Kolbenwand ein farbloses Öl zurück, das bei allmählichem Abkühlen in Form von Rosetten kristallisiert. Das aus Petrolether umkristallisierte 114 zeigt einen

Schmelzpunkt von 110-111° C (bei schnellem Aufheizen im abgeschmolzenen Röhrchen).

Die Strukturzuordnung basiert auf den spektralen Eigenschaften des umkristallisierten Produktes: 114 zeigt ein relativ einfaches NMR-Spektrum (in $CDCl_3$), das auf eine symmetrische Substanz hindeutet. Man erkennt fünf Singuletts, von denen eines (3.70, 6 H) zwei Estermethylgruppen, drei andere (1.80, 1.63, 1.42, je 6 H) insgesamt sechs olefinischen Methylgruppen und eines (1.13, 6 H) den allylischen Methylgruppen zuzuordnen ist. In Benzol-d_6 fallen zwei Signale zusammen (1.57, 12 H), die anderen Methylgruppen erscheinen als Singuletts (3.43, 1.68, 1.26, je 6 H). Auch die ^{13}C-NMR-Spektren unterstreichen die Struktur 114. Man sieht außer einem Signal für die Carbonyl-C-Atome (170.8) und vier Signalen für insgesamt acht olefinische C-Atome (139.9, 136.4, 135.4, 131.0) noch das Signal eines quartären C-Atomes (56.2) und vier Signale für die acht Methylgruppen (20.6, 18.7, 16.2, 8.9), die im off-resonance-Spektrum erwartungsgemäß zu Quartetts aufspalten, ebenso wie das Signal (51.0) der Estermethylgruppen.

Im IR-Spektrum erkennt man die für α,β-ungesättigte Ester charakteristische Bande der C=O-Valenzschwingung bei 1715 cm^{-1}. Die Anordnung der Ring-C-Atome im Bicyclus 114 kann nicht planar sein, da andernfalls die durch eine Einebnung erzwungenen Winkeldeformationen zu größerer Ringspannung führen müssen [6]. Eine Überlappung der p-Orbitale des gesamten Triensystems mit denen der Estercarbonylgruppen scheint somit unmöglich zu sein. Daß dies tatsächlich der

Fall ist, beweist das UV-Spektrum (Cyclohexan) mit einer nur in der Endabsorption vorhandenen Schulter bei λ_{max} = 240 nm (ε = 4190). Im Massenspektrum (Elektronenstoßionisation) ist der Molekülpeak (m/e = 358) sichtbar. Für thermische Umwandlungsreaktionen zwischen Cyclooctatrienen und Bicyclo[4.2.0]octadienen gibt es viele Beispiele [13,53]. Eine besonders enge Analogie zu der oben beschriebenen Umwandlung ist die Ringöffnung von 117 in 118 [54].

117 118

Diese erfolgt bei einer Temperatur von 45° C. Daß der persubstituierte Ester 30 schon bei 80° C diese Valenzisomerisierung eingeht, beruht offensichtlich auf noch näher zu erläuternden konjugativen Effekten, die in 114 zur Wirkung kommen.

Die Reduktion des Diesters 30 gelingt in etherischer Lösung mit Lithium-Aluminium-Hydrid. Nach viereinhalb Tagen Rühren bei Raumtemperatur und anschließendem Aufarbeiten des Reaktionsgemisches kann man das gewünschte Diol 115 isolieren. Das Diol ist ein farbloser kristalliner Feststoff, der sich in Lösung an der Luft allmählich verflüssigt zu einem braunen, gut löslichen Öl. Nimmt man das Diol in Essigester auf und läßt

es über Nacht im Kühlschrank stehen, so kristallisiert es in farblosen langen Nadeln aus (Schmp. 196-197° C). Eine C-H-Analyse ergibt jedoch nicht die für eine Summenformel von $C_{20}H_{30}O_2$ berechneten Werte, sondern Prozentgehalte, die darauf hindeuten, daß das umkristallisierte Diol noch Wasser gebunden hat (1/2 H_2O oder 1/3 H_2O). Das ist zwar überraschend, aber für Diole nicht ungewöhnlich.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des symmetrischen Diols (aufgenommen in $CDCl_3$) läßt nur fünf Signale erkennen: Die Protonen der Hydroxymethylgruppen verursachen ein Signal bei 3.84 (Singulett, 4 H), die olefinischen Methylgruppen des Sechsringes bei 1.82 und 1.68 (Singuletts, je 6 H) und des Vierringes bei 1.56 (Singulett, 6 H), während die allylischen CH_3-Gruppen des Vierringes bei 0.80 (Singulett, 6 H) erscheinen. Auf Grund der symmetrischen Struktur ist auch das ^{13}C-NMR-Spektrum relativ unkompliziert. Man erkennt insgesamt 10 Signale, da die vorhandenen 20 C-Atome jeweils paarweise gleich sind. Außer drei Signalen für insgesamt sechs olefinische Kohlenstoff-Atome (142.5, 129.0, 123.3) und vier für die acht Methyl-C-Atome (17.4, 16.3, 11.6, 11.4) sind noch drei Signale vorhanden (64.8, 55.9, 52.3), die den quartären C-Atomen und denen der Hydroxymethylgruppen zuzuordnen sind. Ein nicht entkoppeltes Spektrum könnte hier sofort klarstellen, welches der drei Signale den Hydroxymethylkohlenstoffen zukäme; aber auch ein Vergleich mit den ^{13}C-NMR-Spektren von Anhydrid 22 und Diester 30, die ja das gleiche Grundgerüst haben, ermöglicht eine genaue Zuordnung. Man sieht, daß die quartären C-Atome aller drei Derivate immer

Verschiebungen von 61 - 65 ppm und 55 - 58 ppm aufweisen, so daß den C-Atomen der Hydroxymethylgruppen von 115 das Signal bei 52.3 ppm zuzuteilen ist. Dieses Beispiel zeigt, wie einfach mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie cyclische Ringgerüste aufgeklärt werden können.

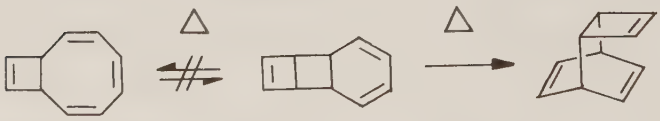
Zudem läßt sich das UV-Spektrum von 115 (aufgenommen in Ethanol) sehr gut zur Identifizierung heranziehen. Ein Vergleich mit dem Absorptionsverhalten des Diesters 30 deutet eine ähnliche Struktureinheit an. So weist das Maximum bei λ_{max} = 280 nm (ε = 3070) einen Extinktionskoeffizienten vergleichbarer Größenordnung auf. Bei λ_{max} = 220 nm (ε = 6580) läßt sich in einer Schulter der Endabsorption noch ein weiteres Maximum erkennen. Das IR-Spektrum des tricyclischen Diols weist bei 3050-3600 cm^{-1} die für Alkohole charakteristische Bande der OH-Valenzschwingung auf. Das Massenspektrum von 115 (Feldionisation) zeigt den Molekülpeak (m/e = 302), im Elektronenstoßionisationsspektrum von 115 dominiert dagegen der Tetramethylcyclobutadien-Peak (m/e = 108) ohne jegliches Anzeichen für den erstgenannten.

Will man den bicyclischen Ester 114 in das Diol 116 überführen, so ist eine Umsetzung mit Lithium-Aluminium-Hydrid denkbar ungeeignet, denn in Konjugation zur Carbonylgruppe stehende Doppelbindungen können mitreduziert werden. Besser geeignet sind Hydride, deren Reaktivität durch Komplexierung des Metallkations herabgesetzt ist. Im Falle der bicyclischen Verbindung 114 hat sich ein Reagenz als besonders erfolgreich erwiesen: $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ [55].

Die Reaktion haben wir im Prinzip genauso durchgeführt wie beim Tricyclus 30. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsgemisches findet man zwar ein in glatter Reaktion entstandenes Diol, dem aber nicht die Struktur 116 sondern 115 zuzuordnen ist. Dieser Befund ist erstaunlich, zumal im Rohprodukt-Spektrum nicht die geringste Spur des bicyclischen Diols 116 festzustellen ist, obwohl es als Zwischenprodukt - wie in Schema 19 dargestellt - unbedingt zu erwarten wäre.

Damit erhebt sich die Frage, wie die Gleichgewichte bei valenzisomeren Tricyclo[4.4.0.$0^{2,5}$]deca-trien-(3,7,9)-/Bicyclo-[6.2.0]deca-tetraen-(2,4,6)-Systemen gelagert sind.

Die von VEDEJS [16] dargestellte und untersuchte unsubstituierte Stammverbindung 6 isomerisiert nicht zum Bicyclus 3, sondern geht bei Erhitzen über in den NENITZESCUschen Kohlenwasserstoff 5 [56].



3 6 5

Dieser Befund sagt nichts anderes, als daß das thermische Gleichgewicht zwischen 3 und 6 vollkommen auf der Seite des tricyclischen Vertreters liegt. Daß dieses Ergebnis

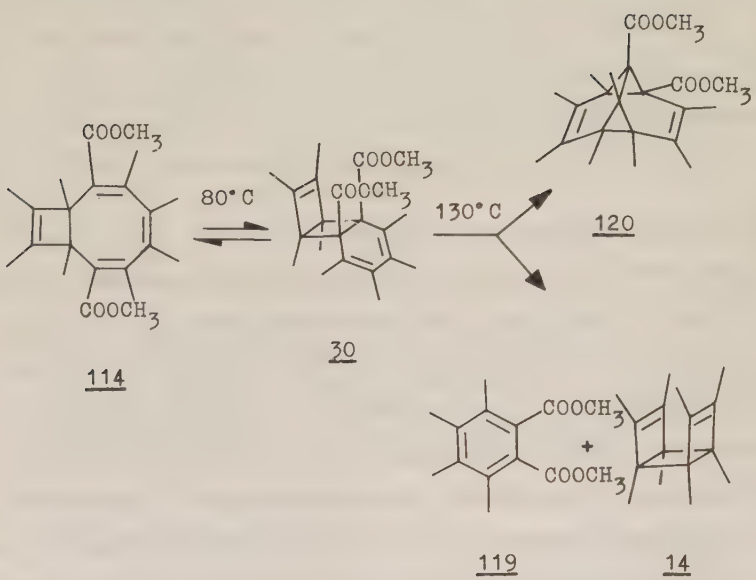
eigentlich nicht zu erwarten ist, zeigt ein Vergleich mit dem Bicyclo[4.2.0]octadien/1,3,5-Cyclooctatrien-System, das von A. C. COPE [57] untersucht worden ist. Hier liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite der monocyclischen Verbindung. Durch ankondensierte Ringe [58] kann jedoch eine Verschiebung des Gleichgewichts bewirkt werden.

Für den Bicyclus 114 ist anzunehmen, daß die Estercarbonylgruppen eine Konjugation mit den Doppelbindungen des Gerüstes aufweisen. Dadurch kann die bicyclische Form 114 so stabilisiert werden, daß sie im thermischen Gleichgewicht mit dem tricyclischen Ester 30 existieren kann. Im Diol 116 dagegen fehlen die konjugationsfähigen Reste und das Gleichgewicht verlagert sich vollständig auf die Seite der tricyclischen Form 115. Es ist also der Einfluß der Substituenten [13], der einen bicyclischen Ester ermöglicht, ein bicyclisches Diol jedoch nicht.

4.3 Thermolyse bei 130° C

Erfolgt die Thermolyse von 30 in Substanz bei 130° C (in 5 Minuten) und wird das hellbraune Thermolysat anschließend an SiO_2 mit Ether/Petrolether chromatographiert, so findet man in einer der ersten Fraktionen LOUISschen Kohlenwasserstoff, der bereits auf eine Spaltung von 30 hindeutet. In der nächsten Fraktion ist ein neues Produkt enthalten, dessen NMR-Spektrum auf eine unsymmetrische Struktur schließen läßt. In den folgenden Fraktionen erhält man den bereits beschriebenen bicyclischen Diester 114, restlichen Ausgangsester 30 und schließlich als zweites Spaltungsprodukt Tetramethyl-

phthalsäuredimethylester 119.



Schema 20. Thermisches Verhalten von 30 bei 130° C.

Die neue Verbindung 120 ist bei Raumtemperatur ein farbloses Öl, deren IR-Spektrum mit einer Bande bei 1730 cm^{-1} einen Diester ohne konjugierte Carbonylfunktion vermuten läßt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum in CCl_4 zeigt zwei getrennte Signale für die Estermethylprotonen (3.64, 3.59, Singuletts, je 3 H) und sechs Signale für die insgesamt acht Methylgruppen (1.63, 1.39, 1.21, 0.98, Singuletts, je 3 H; 1.59, 0.95, Singuletts, je 6 H). Ob hier das Signal bei 1.39 ppm einer olefinischen Methylgruppe zuzuordnen ist, läßt sich nicht eindeutig sagen. Erst das NMR-Spektrum in Benzol-d_6 vermag weitere Auskunft zu geben. Denn außer Estermethyl-

Signalen bei 3.73 und 3.66 ppm (Singuletts, je 3 H) und olefinischen CH_3-Gruppen-Signalen (1.64, Singulett, 9 H) sieht man Signale, die eindeutig nicht olefinischen Methylgruppen angehören (1.01, Singulett, 3 H; 0.98, Singulett, 6 H). Nur zwei Peaks sind im strittigen Bereich (1.41, 1.32, Singuletts, je 3 H); immerhin kann man mit einiger Sicherheit das Signal bei 1.41 ppm einer olefinischen und das bei 1.32 ppm einer allylischen Methylgruppe zuweisen. Auch ein Spektrum in $CDCl_3$ stärkt die Erkenntnis, daß Diester 120 insgesamt vier olefinische und vier allylische oder paraffinische Methylgruppen trägt.

Die Aufnahme eines ^{13}C-NMR-Spektrums gelingt nur unter Schwierigkeiten, denn eine anschließend noch zu beschreibende Folgereaktion bewirkt eine Umsetzung von 120 während der Messung. Dadurch verringert sich nicht nur die Konzentration von 120, was die Signale nur schwach aus dem Grundrauschen des Spektrums hervortreten läßt, sondern man erhält auch die zusätzlichen Signale des Folgeproduktes 121. Das Ergebnis der Messung ist ein kompliziert aussehendes Spektrum mit vielen Signalen. Durch einen Spektrenvergleich mit 121 lassen sich dessen Signale eliminieren und man findet Signale für 120, die weitere wertvolle Informationen geben können: Vorhanden sind neben den beiden Carbonyl-C-Atomen (172.3, 171.3) und vier olefinischen C-Atomen (142.3, 142.0, 136.4, 134.3) insgesamt sechs quartäre C-Atome, die mit den Estermethylkohlenstoffen zusammen acht Signale liefern (72.9, 62.4, 56.9, 56.4, 50.9, 50.6, 50.4, 45.8). Die CH_3-Kohlenstoffatome treten mit acht Signalen in Erscheinung (18.9, 14.9, 12.9, 12.6, 11.9, 11.8, 9.9, 9.0). Im UV-Spektrum treten keine ausgeprägten Maxima auf.

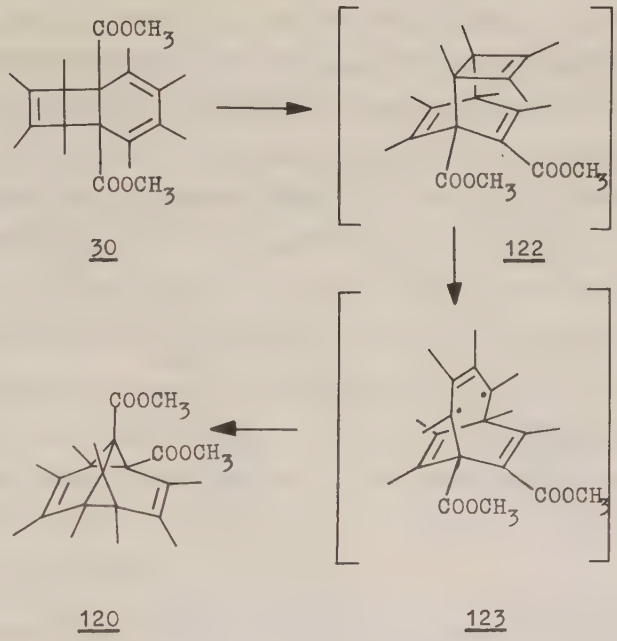
Lediglich eine Schulter in der Endabsorption deutet ein Maximum an (λ_{max} = 238 nm, ε = 3060). Im Massenspektrum (Elektronenstoßionisation) ist der Molekülpeak (m/e = 358) vorhanden, eine Hochauflösung (358.2143 und 359.2180 für den Isotopenpeak) beweist die Summenformel $C_{22}H_{30}O_4$.

Die Frage nach der Struktur von 120 läßt sich mit den spektralen Daten beantworten. Faßt man die Meßergebnisse zusammen, so folgt: Der zu 30 isomere Diester 120 ist nicht symmetrisch gebaut, hat keine konjugierten Estergruppen, nur zwei Doppelbindungen und sechs allylische bzw. quartäre Kohlenstoffatome. Damit scheiden eine Reihe der möglichen [1] $(CH)_{10}$-Vertreter aus. Mit den erhaltenen Daten vereinbar ist die angegebene Struktur 120.

Damit ist ein möglicher Bildungsmechanismus noch nicht anzugeben. Da zwei Verbindungen, nämlich 30 und 114, im thermischen Gleichgewicht stehen, muß zunächst geklärt werden, aus welcher der beiden Verbindungen 120 gebildet wird. Thermolysiert man den Bicyclus 114 bei 130° C, so findet man nach drei Minuten im Thermolysat unter anderem den tricyclischen Ester 30 und sehr wenig 120. Auch nach fünf Minuten hat sich das Verhältnis kaum geändert. Erst nach 15-20 Minuten liegt eine beträchtliche Menge an 120 vor (die Verhältnisse lassen sich aus den NMR-Spektren abschätzen). Damit ist klargestellt, daß 120 nicht direkt aus 114 entstehen kann, da es sonst ja schneller gebildet werden sollte. Vielmehr muß 120 aus der tricyclischen Form 30 hervorgehen.

Daß der Cyclobuten-Ring im tricyclischen Grundgerüst 6 nicht nur eine Abspaltung in Art einer Retro-Diels-Alder Reaktion,

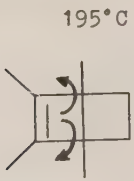
sondern auch Umlagerungen eingehen kann, ist bereits gezeigt worden [8a]. Eine dieser Reaktionen ist die von H. A. FREITAG [36] entdeckte [1.3]-Ringwanderung unter Ausbildung des Ringskeletts 5 im tetramethylsubstituierten Diester 25.



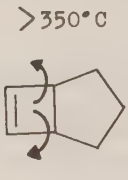
30 122 120 123

Auch der octamethylierte Diester 30 kann in ein solches Gerüst umlagern, wie seine noch zu schildernde Reaktion mit Aluminiumoxid oder Silber-Ionen beweist. Man kann daher als erste Stufe der Bildung von 120 aus 30 eine [1.3]-Wanderung des Cyclobutenringes zu 122 formulieren. Nach der Ringöffnung zu 123, die hier radikalisch formuliert ist, erfolgt eine intramolekulare Reaktion zum letztlich erhaltenen Tetracyclus 120. Intramolekulare formale Diels-Alder-Reaktionen sind

schon vielfach herangezogen worden [13] zur Erklärung von Valenzisomerisierungen einiger $(CH)_{10}$-Vertreter. Die einzige Problematik, falls man nicht einen radikalischen Mechanismus formulieren will, besteht in der Ringöffnung von 122 zu 123, die ja nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie nicht erlaubt ist. Jedoch sprechen viele Befunde [59] dafür, daß in Verbindungen des Typs 122 tatsächlich thermische Cyclobuten-Butadien-Isomerisierungen stattfinden. In stark gespannten Systemen wie in 124 oder 125 kann auch eine die Selektionsregeln verletzende disrotatorische Ringöffnung eintreten, wie vor allem R. CRIEGEE [26a) und 60] gefunden hat.



124



125

Allerdings erfolgt die Ringöffnung erst bei höherer Temperatur.

Verbindungen des Grundgerüstes 8 sind im allgemeinen nur als reaktive Zwischenstufen nachweisbar. Erstaunlich ist, daß mit 120 ein Vertreter dieser instabilen Spezies faßbar ist. Allerdings ist der Tetracyclus nicht allzu stabil. Denn es bildet sich sehr leicht ein Folgeprodukt. Bereits Chromatographie an

aktiviertem Silicagel führt zu dieser Umwandlung. 120 ist nur an entsprechend desaktiviertem SiO_2 zu chromatographieren, und zwar muß die Verweilzeit möglichst kurz sein. Bei langsamer Tropfgeschwindigkeit erhält man wiederum nur Folgeprodukt, ebenso nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur.

Das Folgeprodukt von 120 ist ein farbloses Öl, das sich sublimieren läßt (bei 50° C/0.03 Torr). Die C-H-Analyse der so gereinigten Substanz stimmt nicht ganz mit den für eine Summenformel $C_{22}H_{30}O_4$ berechneten Werten überein. Die etwas außerhalb der Fehlergrenze liegende Abweichung ist sicherlich auf die ölige Konsistenz der Verbindung und die damit verbundene schwierige Reinigung zurückzuführen. Im Massenspektrum (Felddesorption) erkennt man immerhin den Molekülpeak (m/e = 358).

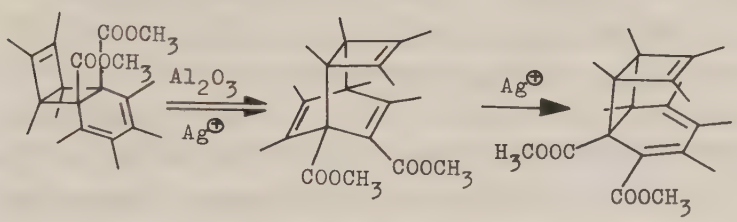
Das UV-Spektrum weist kein Maximum auf, lediglich eine Schulter in der Endabsorption (λ_{max} = 222 nm, ε = 11800). Das IR-Spektrum des sublimierten Produkts zeigt eine Carbonylabsorption bei 1725 cm^{-1} und bei 1600 und 1580 cm^{-1} schwache Banden für C=C-Valenzschwingungen.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) bringt die erste Überraschung: Man findet ein Signal im aromatischen Bereich (7.81-7.25, Multiplett, 4 H). Neben zwei Singuletts (4.23, 4.14, je 2 H) erkennt man zwischen 1.31-0.85 ppm mehrere Signale, die insgesamt 22 Protonen entsprechen. Ein Protonen-Spektrum in Benzol-d_6 liefert ein für ein AA'XX'-System charakteristisches Aufspaltungsmuster der aromatischen Protonen (7.70-6.98, Multiplett, 4 H), wie es sonst nur in disubstituierten Benzolen anzutreffen ist. Die restlichen Signale sind nahezu unverändert(4.23, 4.14, Singuletts, je 2 H; 1.70-0.7, mehrere Signale, insgesamt 22 H).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum weist relativ wenige Signale auf. Außer Carbonyl-C-Atomen (167.2, Singulett) und drei olefinischen C-Atomen (132.2, Singulett; 130.5, 128.4, Dubletts) erkennt man nur zwei Signale, die offensichtlich vier Methylgruppen zuzuteilen sind (14.0, 11.0, Quartetts). Fünf weitere Peaks spalten zu Tripletts auf (67.9, 30.3, 28.9, 23.8, 23.0) und ein weiterer zu einem Dublett (38.7). Man sieht sofort, daß mehrfach Signale paarweise zusammenfallen, was nur mit einer symmetrischen Struktur zu erklären ist. Wie diese Struktur jedoch aussehen soll, können wir allerdings nicht sagen, weil die Informationen über die Verbindung 121 noch nicht ausreichen. Man kann immerhin soviel feststellen: Die Umwandlung von 120 in 121 wird sicherlich durch Protonenkatalyse verursacht. Das ^{13}C-NMR-Spektrum beweist, daß höchstens vier der ursprünglich acht Methylgruppen unverändert und die Estermethylgruppen nicht mehr vorhanden sind. Die Schwierigkeit liegt nicht nur darin, aus den Daten eine Struktur abzuleiten, sondern auch darin, einen einsichtigen Mechanismus für die Bildung eines derart veränderten Moleküls zu finden. Jedenfalls hat man mit 121 eine Verbindung in der Hand, deren Entstehung nicht allein auf den bisher bekannten Valenzisomerisierungen von $(CH)_{10}$-Kohlenwasserstoffen basiert. Es müssen noch andere Reaktionen eingetreten sein, ein persubstituiertes $(CH)_{10}$-Molekülgerüst liegt sicher nicht mehr vor.

4.4 Umlagerungen an Al_2O_3 und mit $Ag^{\oplus}$-Ionen

Für die Umlagerung wird Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I (aktiv neutral, Fa. MERCK) verwendet. Als Lösungsmittel dient ein Gemisch von Ether/Benzol = 1:10. Löst man Diester 30 und läßt unter Stickstoff etwa 10 Tage bei Raumtemperatur über Al_2O_3 stehen, so bekommt man eine quantitative Umlagerung zu 126. An SiO_2 geht 30 unter den gleichen Bedingungen keine Umlagerung ein.



30 126 127

Die umgelagerte Substanz ist fest und läßt sich aus Ether umkristallisieren (Schmp. 117-119° C).

Das IR-Spektrum des so gereinigten Produkts (in CCl_4) läßt zwei Carbonyl-Absorptionen (1750 und 1720 cm^{-1}) erkennen. Bei 1630 cm^{-1} tritt die schwache Bande der C=C-Valenzschwingung auf.

Die NMR-Spektren bringen den entscheidenden Strukturbeweis. Das Protonenspektrum in CCl_4 unterscheidet zwar nicht die Estermethylgruppen (3.57, Singulett, 6 H) voneinander, aber immerhin die olefinischen (1.85, 1.42, 1.36, Singulett, je

3 H; 1.65, Singulett, 6 H) deutlich von den allylischen Methylprotonen (1.23, 1.10, 0.78, Singuletts, je 3 H). Ein Spektrum in Chloroform-d_1 zeigt acht unterschiedliche Methylgruppen (1.87, 1.66, 1.61, 1.46, 1.36, 1.25, 1.14, 0.79, Singuletts, je 3 H) und für die beiden Estermethylgruppen ein einziges Singulett bei 3.62 ppm (6 H). In Benzol-d_6 schließlich spalten die Estermethylgruppen auf (3.56, 3.51, Singuletts je 3 H), dafür fallen von den olefinischen (2.12, 2.00, 1.91, Singuletts, je 3 H) CH_3-Gruppen zwei (1.62, Singulett, 6 H) zusammen. Die allylischen Methylgruppen zeigen auch hier unterschiedliche Verschiebungen (1.49, 1.25, 0.97, Singuletts, je 3 H).

Im ^{13}C-NMR-Spektrum sollte man auf Grund der Asymmetrie für alle 22 C-Atome unterschiedliche Verschiebungen finden. Man sieht jedoch nur 21 Signale. Da aber für beide Carbonyl-C-Atome (172.9, 168.6), die sechs olefinischen Kohlenstoffatome (152.8, 140.8, 138.9, 136.6, 132.8, 131.4) und die acht Methylgruppen (16.7, 15.7, 15.5, 14.7, 13.9, 13.2, 9.9, 9.6) je ein Signal vorhanden ist, müssen die Resonanzsignale der beiden Estermethylgruppen zusammenfallen; denn die vier allylischen C-Atome sollten alle unterschiedliche Verschiebungen besitzen. Man findet für die noch fehlenden sechs C-Atome aber nur fünf Signale (56.4, 54.2, 52.2, 50.9, 50.8).

Das UV-Spektrum von 126 besitzt bei 241 nm (ε = 2030) ein schwaches Maximum und bei 223 nm (ε = 3300) eine Schulter in der Endabsorption. Im Massenspektrum (Elektronenstoßionisation) ist der Molekülpeak (m/e = 358) vorhanden, eine Hochauflösung (358.2131 und 359.2161 für den Isotopenpeak)

beweist die geforderte Summenformel $C_{22}H_{30}O_4$.

Die gleiche Verbindung 126 entsteht auch bei der Silber-Ionenkatalyse [61] des tricyclischen Esters 30. Die Umsetzung läßt sich auf zweierlei Weise durchführen: zum einen mit $AgBF_4$ in Aceton und zum anderen mit $AgClO_4$ in Benzol. Die zweite Methode ist zweckmäßiger, da hier weniger Spaltung in Tetramethylphthalsäuredimethylester auftritt. Allerdings bleibt diese Spaltung auch in Benzol mit Silberperchlorat eine unerwünschte Nebenreaktion. Nach etwa einer Stunde bei Raumtemperatur ist Diester 30 vollständig verbraucht, und aus dem Reaktionsgemisch läßt sich durch Dünnschicht-Chromatographie das Umlagerungsprodukt 126 isolieren. Durch die Spaltungsreaktion von 30 ist die Ausbeute an 126 jedoch wesentlich geringer als mit Al_2O_3.

Läßt man das rot gefärbte Reaktionsgemisch noch länger stehen, so findet man ein weiteres Produkt 127, das aus einer Folgereaktion von 126 entsteht. Daß dies wirklich stimmt, kann man beweisen, wenn man sauberes, über Al_2O_3 dargestelltes 126 in Benzol mit $AgClO_4$ versetzt und stehen läßt, bzw. die Reaktion durch Erwärmen auf 60° C beschleunigt. Wird nach Abschluß der Reaktion, wenn 126 vollständig verbraucht ist, das Katalysegemisch auf eine Dünnschichtplatte aufgetragen und chromatographiert (Ether/Petrolether = 1:2) erhält man wesentlich mehr Diester 127 aus 30, da Spaltungsreaktionen von 30 umgangen werden. Weitere Peaks im Rohproduktspektrum deuten allerdings an, daß wahrscheinlich aus 127 noch andere Produkte entstehen.

Das zweite Silber-Katalyse-Produkt ist eine an Luft nicht beständige Verbindung, die aus Ether in langen farblosen Nadeln (Schmp. 138-139° C) auskristallisiert. Das Massenspektrum (Elektronenstoßionisation) mit m/e = 358 und die Hochauflösung (358.2148 und 359.2188 für den Isotopenpeak) bestätigen die Summenformel $C_{22}H_{30}O_4$.

Daß man es mit einem weiteren $(CH)_{10}$-Isomeren zu tun hat, erkennt man auch aus den NMR-Spektren. In $CDCl_3$ sind außer dem Signal für die Estermethylgruppen (3.62, Singulett, 6 H) und zwei Signalen für olefinische Methylgruppen (2.01, Singulett, 3 H; 1.55, Singulett, 12 H) noch drei Signale für allylische Methylgruppen (1.07, 0.97, 0.95, Singuletts, je 3 H) vorhanden. In CCl_4 haben die Estermethylgruppen unterschiedliche chemische Verschiebungen (3.60, 3.55, Singuletts, je 3 H), auch sind drei Signale für olefinische Methylgruppen vorhanden (1.91, 1.35, Singuletts, je 3 H; 1.43, Singulett, 9 H). Die allylischen Methylgruppen bleiben fast unverändert (0.95, 0.88, 0.80, Singuletts, je 3 H). Interessant ist wiederum das Spektrum in Benzol-d_6. Denn hier weisen nicht nur die Estermethylgruppen (3.46, 3.37, Singuletts, je 3 H), sondern auch die olefinischen Methylgruppen (2.05, 1.87, 1.51, 1.45, 1.40, Singuletts, je 3 H) unterschiedliche Verschiebungen auf. Von den drei allylischen Methylgruppen werden zwei identisch (1.14, Singulett, 3 H; 1.01, Singulett, 6 H). Auffallend ist, daß von den fünf olefinischen Methylgruppen offensichtlich eine eine Sonderstellung einzunehmen scheint. Im Spektrum äußert sich das durch eine Verschiebung zu tieferem Feld (besonders deutlich in CCl_4 und $CDCl_3$).

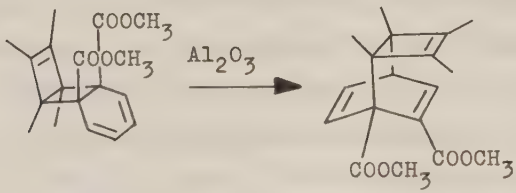
Struktur 127 vorausgesetzt, ist dies die Methylgruppe, die in Konjugation zur C=O-Gruppe der Esterfunktion steht. Auch von den allylischen Methylgruppen scheint eine eine Sonderstellung einzunehmen (im Benzol-d_6-Spektrum ist auch sie zu tieferem Feld verschoben).

Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum ist etwas Ähnliches zu erkennen. Außer den Signalen der Carbonyl-C-Atome (174.2, 166.0) und den acht Signalen der Methylgruppen (19.2, 18.5, 16.2, 15.4, 13.1, 12.8, 12.7, 12.3) sieht man zwei offensichtlich den Estermethylkohlenstoffen zuzuordnende Signale (51.2, 50.8) und vier quartäre C-Atome (78.1, 68.4, 67.2, 64.2). Die olefinischen C-Atome werden getrennt registriert (161.1, 140.4, 137.6, 132.8, 130.8, 128.0). Auffallend ist die enorme Tieffeldverschiebung eines olefinischen C-Atomes (161.1), die vermutlich auf konjugativen Effekten beruht. Aus ähnlichem Grund ist wohl auch ein quartäres C-Atom tieffeldverschoben (78.1).

Das UV-Spektrum von 127 weist außer einem unbedeutenden (λ_{max} = 310 nm, ε = 800) noch zwei intensivere Maxima auf: λ_{max} = 243 nm, ε = 4710; λ_{max} = 230 nm, ε = 9430.

Die Valenzisomerisierung von 30 zu 126 beruht auf einer [1.3]-Wanderung des Cyclobutenringes. Reaktionen dieser Art sind bereits bekannt. So isomerisiert der unsubstituierte Grundkörper 6 thermisch zum NENITZESCUschen Kohlenwasserstoff 5 [16]. Überraschend ist, daß im persubstituierten Vertreter 30 die Umwandlung an Al_2O_3 oder mit Silberionen erfolgt. Oberflächenkatalysierte Umwandlungen sind bisher

nur wenig untersucht worden. Es ist zu vermuten, daß sterische und elektronische Effekte der Substituenten hierbei eine Rolle spielen. Wie erst kürzlich festgestellt wurde, geht der tetramethylierte Diester 25 eine analoge Valenzisomerisierung zum gleichen Ringskelett 5 ein [36].



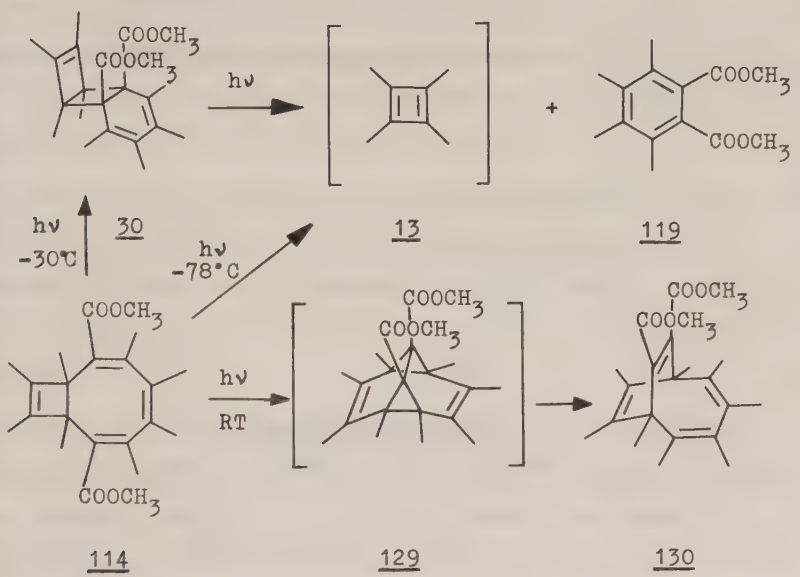
25 128

Die Bildung des Tricyclus 127 erfolgt aus dem Derivat 126 des NENITZESCU-Kohlenwasserstoffs durch nochmalige [1.3]-Ringwanderung desselben Vierring-C-Atoms. Es entsteht so das zu 30 isomere Ringskelett mit einer cis-ständigen Cyclobuten-Einheit.

Eigentlich hätte man eher eine Cope-Umlagerung von 126 erwartet [62], wie sie von VEDEJS [9b] für die Thermolyse des Grundkörpers 5 postuliert worden ist. Sowohl 126 als auch 127 haben diese Möglichkeit, durch Cope-Umwandlungen in weitere Valenzisomere überzugehen. Vielleicht ist die schon erwähnte Bildung von Nebenprodukten auf Reaktionen dieses Typs zurückzuführen.

4.5 Photolysen

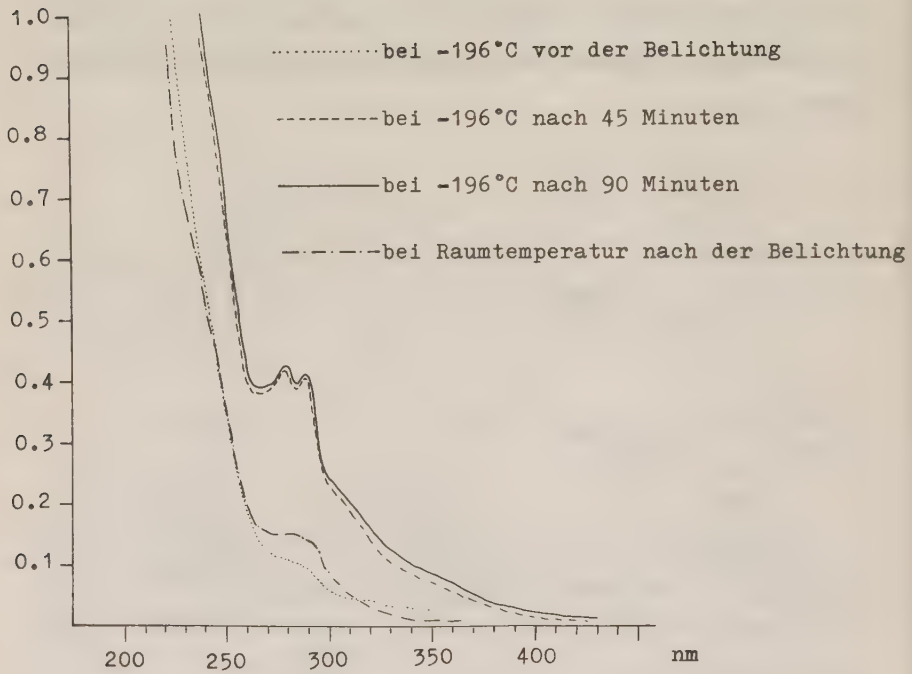
Wenn man den tricyclischen Ester 30 belichtet (254 nm), so erfolgt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -196° C eine nach dem Alder-Rickert Schema [52] verlaufende glatte Spaltung in Tetramethylcyclobutadien 13 und das entsprechende Aromatenfragment 119.



Schema 21. Photochemisches Verhalten von 30 und 114.

Beim Belichten des bicyclischen Esters 114 dagegen sollte man eigentlich eine Ringöffnung zum all-cis-Cyclodecapentaen erwarten. Bei der Photolyse unter -30° C fragmentiert 114 dagegen, wahrscheinlich via 30, ebenfalls in den Aromaten 119 und das Cyclobutadien-Bruchstück 13. Die Spaltungsreaktion

läßt sich dank der Aromatenabsorption UV-spektroskopisch leicht verfolgen.



Wie die Abbildung zeigt, zerfällt 114 zum Beispiel bei Bestrahlung bei -196° C sehr schnell. Nach 45 Minuten ist die Fragmentierung schon fast quantitativ.

Die Raumtemperaturbelichtung von 114 führt schließlich zu einem neuen definierten Produkt der Struktur 130, das sich durch Chromatographie (SiO_2-DC-Platte, Ether/Petrolether = 1:3) aus dem Photolysat isolieren läßt. Die angegebene Struk-

tur folgt aus den Daten der Spektren.

Die NMR-Spektren sind relativ einfach zu interpretieren. In CCl_4 treten lediglich drei Peaks hervor, die den Estermethylgruppen (3.49, Singulett, 6 H), allylischen (1.09, Singulett, 3 H) und olefinischen Methylprotonen (1.71, Singulett, 18 H) zuzuweisen sind. In Benzol-d_6 kann man eine schon häufig beobachtete weitere Aufspaltung erreichen; und zwar zeigt das Spektrum außer dem Signal der Estermethylgruppen (3.30, Singulett, 6 H) und der allylischen Methylgruppen (1.27, Singulett, 6 H) nun zwei Peaks für die olefinischen CH_3-Gruppen (1.80, Singulett, 12 H; 1.58, Singulett, 6 H).

Die am Sechsring sitzenden Methylgruppen zeigen in beiden Lösungsmitteln die gleiche chemische Verschiebung. Eine Aufspaltung der beiden zusammenfallenden Signale (etwa durch Shift-Reagenzien wie Eu(III)-2,2,6,6-heptandionat) gelingt nicht.

Auch das ^{13}C-NMR-Spektrum verdeutlicht, daß die Molekülstruktur symmetrisch sein muß. Denn die insgesamt 22 Kohlenstoffatome liefern nur 11 Signale: Neben vier Peaks von olefinischen Kohlenstoffatomen (135.2, 133.4, 131.4, 128.0) und einem für die Carbonyl-Kohlenstoffatome (170.4) liegen vier Signale für acht Methyl-C-Atome (16.8, 16.3, 14.9, 14.5) vor. Den allylischen und den Estermethylkohlenstoffen kommen die restlichen beiden Peaks zu (50.6, 46.2).

Das UV-Spektrum von 130 (in Cyclohexan) zeigt das für eine Dien-Einheit charakteristische Maximum bei λ_{max} = 268 nm (ε = 8200).

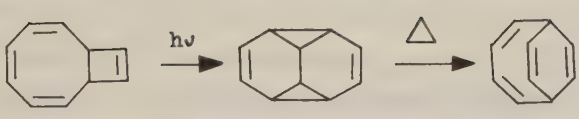
Die Lage des Maximums spricht gegen eine weitergehende Konjugation mit den Ester-C=O-Funktionen. Da aber das

IR-Spektrum mit einer Bande bei 1720 cm^{-1} eindeutig auf konjugierte Estergruppierungen hinweist, müssen diese im Tricyclus an einer Zweierbrücke sitzen, wie in Formelbild 130 angegeben. Das Massenspektrum bestätigt mit dem Molekülpeak (m/e = 358) und der entsprechenden Hochauflösung (m/e = 358.2135 und 359.2174) die Summenformel $C_{22}H_{30}O_4$.

Der Diester 130 fällt als farbloses Öl an. Nach sorgfältiger chromatographischer Reinigung und mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank kristallisiert das Öl. Werden die farblosen Kristalle mit wenig Petrolether gewaschen, haben sie nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 47-49° C.

Als Zwischenprodukt der Photoreaktion 114 ⟶ 130 wird man ein Cyclodecapentaen oder ein 9,10-Dihydronaphthalin vermuten [64]. Bei tiefer Temperatur sollte man eine solche Zwischenstufe nachweisen können. Belichtungen bei verschiedenen Temperaturen (-196° C, -120° C, -90° C, -50° C, -30° C) haben aber gezeigt, daß unter -30° C immer Spaltung auftritt. Bei Temperaturen von -30° C bis 0° C findet sowohl Fragmentierung als auch die bei Raumtemperatur beobachtete Isomerisierung zu 130 statt.

Die Bildung von 130 ist nicht überraschend. Denn Bicyclo-[4.2.2] decatetraen-Systeme sind vielfach Zwischen- oder Endprodukte bei Valenzisomerisierungen von $(CH)_{10}$-Verbindungen [2a) und 63)]. Eine häufig auftretende Zwischenstufe bei solchen $(CH)_{10}$-Umlagerungen ist das 129 zugrundeliegende Ringskelett [65].



3 8 4

Ein zu 114 analoges Verhalten zeigt zum Beispiel der unsubstituierte Grundkörper 3. Dessen Tieftemperaturbelichtung führt über den nachgewiesenen Tetracyclus 8 zum Bicyclo[4.2.2]decatetraen-(2.4.7.9)(4)[66]. Es ist demnach zu vermuten, daß die Zwischenstufe 129, die 114 bei der Photoanregung notwendigerweise durchlaufen muß, nicht stabil ist und spontan zu 130 weiterreagiert. Hier zeigt sich ein Unterschied zwischen der persubstituierten, durch konjugative und sterische Effekte beeinflußten Verbindung 114 und dem unsubstituierten Grundkörper 3.

4.6 Diskussion der Ergebnisse

Der tricyclische $(CH)_{10}$-Vertreter 30 ist eine Verbindung von bemerkenswerter Reaktionsfreudigkeit. Wie Vergleiche mit ähnlichen Strukturen zeigen, beruht dies auf dem besonderen Substitutionsmuster, das verschiedenartige Reaktionen zuläßt.

Zum einen kann der Tricyclus sowohl thermisch als auch photochemisch glatt gespalten werden. Damit eignet er sich in nahezu idealer Weise zur Darstellung von Tetramethylcyclobutadien.

Zum anderen bietet der Diester 30 Zugang zu einer ganzen Palette valenzisomerer $(CH)_{10}$-Verbindungen, die unseres Wissens als persubstituierte Spezies noch nicht beschrieben sind.

Die bei der Thermolyse stattfindende Ringöffnung zum Bicyclus 114 dürfte als Gleichgewichtsreaktion von besonderem Interesse beim Studium valenzisomerer Systeme sein. Besondere Aufmerksamkeit verlangt auch die Rekombination vom bicyclischen zum tricyclischen Ringskelett, die bei der Reduktion des Diesters 114 eintritt.

Mit dem zweiten Thermolyseprodukt 120 ist aus 30 ein weiteres wichtiges Valenzisomeres zugänglich. Denn das tetracyclische Ringgerüst von 120 nimmt eine Schlüsselposition ein bei Gerüstumwandlungen von $(CH)_{10}$-Verbindungen.

Schließlich erfolgt an Aluminiumoxid und mit Silber-Ionen eine Umlagerung zu 126, einem persubstituierten Derivat des NENITZESCU-Kohlenwasserstoffs. Gleichzeitig fällt bei der Silber-Katalyse mit 127, das unmittelbar aus 126 entsteht, ein weiteres $(CH)_{10}$-Isomeres an, das als sekundäres Folgeprodukt von 30 aufgefaßt werden kann.

Die Belichtung des bicyclischen Diesters 114 führt bei tiefer Temperatur zu einer glatten Spaltung in ein Benzolderivat und ein Cyclobutadienfragment. Die Photolyse bei Raumtemperatur erzwingt eine Gerüstumwandlung zum symmetrischen Bicyclo[4.2.2]deca-tetraen 130. Damit ist ein weiteres System vorhanden, das zur Darstellung eines persubstituierten Cyclodecapentaens oder 9,10-Dihydronaphthalins dienen kann.

C. Zusammenfassung

Der erste Teil der Arbeit befaßt sich mit der Darstellung von persubstituierten Verbindungen mit dem Tricyclo-[4.4.0.$0^{2,5}$]decatrien-(3,7,9)-Ringgerüst. Die Synthese ist jedoch durch Isomerisierungen der Vorstufen erheblich erschwert. So tritt in 40 spontan eine [1.3]-Wasserstoffverschiebung unter Ausbildung eines konjugierten Diensystems ein. Auch der Umweg über die Dihydroverbindungen 47, 58 und 59 endet mit der Bildung des Bromlactonesters 60 in einer Sackgasse.

Ein für präparative Zwecke wichtiges Ergebnis ist der erfolgreiche Einsatz eines bisher nur selten benutzten Vorläufers für die "in situ"-Herstellung von Tetramethylcyclobutadien. Üblicherweise erfolgt die Erzeugung von Cyclobutadienen nämlich durch Halogenabspaltung aus Dihalogencyclobutenen in Gegenwart von Quecksilber oder Lithium-Amalgam. Die Darstellung des Additionsproduktes 47 aus 27 läßt sich jedoch besser und auf eine präparativ einfache Weise über den Aluminiumchlorid-Komplex des Tetramethylcyclobutadiens bewältigen. Ein bei dieser Reaktion gefundenes weiteres Additionsprodukt 49, das aus einer Einschiebung von Tetramethylcyclobutadien in den Anhydridring von 27 hervorgeht, beweist - wie eine Reihe bekannter ähnlicher Additionen - das ungewöhnliche Verhalten von Cyclobutadienen.

Frühere Versuche hatten die Probleme aufgezeigt, die mit der Einführung einer zweiten Doppelbindung in den Cyclohexenring von 47 verbunden sind. Durch Bromierung und Dehydrobromierung

in Essigester und Anwesenheit von Acetamid lassen sich diese Schwierigkeiten meistern.

Im zweiten Teil der Arbeit werden Versuche zur Synthese weiterer persubstituierter $(CH)_{10}$-Verbindungen beschrieben. Die Darstellung des tetracyclischen Anhydrids 64 und des Diesters 63 scheitert an der hohen Ringspannung der Dewarbenzol-Vorläufer 76 und 78, die einer sehr leicht stattfindenden Aromatisierung unterliegen. Die damit verbundenen experimentellen Schwierigkeiten werden durch die Anhäufung der Methylgruppen und die dadurch verursachte sterische Behinderung noch verstärkt.

Auch in der heterocyclischen Reihe sind sterische Gründe ausschlaggebend für das Mißlingen vieler, bei geringem Substitutionsgrad glatt ablaufender Reaktionen. So hatten frühere Versuche gezeigt, daß sich das Pyridazinon 82 einer Umsetzung zum Diaza-bicyclo[4.4.0]decatetraen 81 widersetzt. Auch der Umweg über die Synthese des Dihydroderivates 99 führt nicht zum Erfolg, weil die sterische Behinderung durch die Methylgruppen in der Dihydro-Reihe überraschenderweise noch ausgeprägter ist. Der Zugang über das Dibenzoylcyclohexadien 83 scheitert bereits an der Vorstufe 95. So dokumentiert sich der desaktivierende Einfluß von Methylgruppen besonders deutlich am Tetramethyl-α-pyron 94, das zwar mit Maleinsäureanhydrid reagiert, nicht aber mit dem Dimethyldibenzoyl-ethylen 87.

Bemerkenswert sind Versuche zur Cyclobutadienaddition an Dimethyl-dibenzoyl-ethylen. In früheren Arbeiten konnte

gezeigt werden, daß eine Diels-Alder-Reaktion mit dem aus Dichlorid 31 oder Dijodid 24 "in situ" erzeugten Tetramethylcyclobutadien nicht stattfindet. Über den Aluminium-Komplex dagegen gelingt diese Addition, was vermutlich auf eine Komplexierung der Zwischenstufen zurückzuführen ist. Der erhaltene Bicyclus 88 kann jedoch nicht in die gewünschte Vorstufe 83 überführt werden, weil eine durch die endo-Stellung der Benzoylgruppen begünstigte spontane Oxa-Cope-Umlagerung eintritt.

Im dritten Teil der Dissertation werden Reaktionen der beiden Tricyclen 22 und 30 und einiger Folgeprodukte untersucht. Die erhöhte Reaktivität beider Verbindungen dokumentiert sich in der leichten Spaltbarkeit. Mit Anhydrid 22 hat man die bisher einzige Verbindung in der Hand, die bereits bei Raumtemperatur Tetramethylcyclobutadien freisetzt. Beide Tricyclen fragmentieren sowohl thermisch als auch photochemisch in glatter Reaktion zu einem Cyclobutadien-Bruchstück und einem Benzolderivat.

Der Diester 30 erweist sich nicht nur als idealer Cyclobutadien-Vorläufer, sondern auch als Quelle für andere $(CH)_{10}$-Isomere. Die beiden Thermolyseprodukte 114 und 120 und die Umsetzungen an Aluminiumoxid und mit Silberionen dokumentieren ein vielseitiges Reaktionsverhalten.

Im Falle der Diester 30 und 114 kann ein thermisches Gleichgewicht zwischen der bicyclischen und der tricyclischen Form aufgezeigt werden, bei den Alkoholen 115 und 116 ist dieses Gleichgewicht auf die Seite des tricyclischen Diols

verlagert. Die Gründe für die unterschiedlichen Lagen dieser Gleichgewichte werden diskutiert.

Besonders wichtig erscheinen die Ergebnisse der Photolyse des bicyclischen Esters 114. Die Zwischenstufe 129 und das isolierte Photoprodukt 130 dürften eine wesentliche Rolle als Vorläufer persubstituierter Cyclodecapentaene oder 9,10-Dihydronaphthaline spielen.

Mit dem Anhydrid 22, dem Diol 115 und den Diestern 30, 114, 120, 126, 127 und 130 hat man zum ersten Male eine ganze Palette von Verbindungen in Händen, deren vielfältige gegenseitige Umwandlungen unser Wissen über die valenzisomeren Beziehungen zwischen den verschiedensten $(CH)_{10}$-Systemen wesentlich bereichern.

D. Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise

Spektrographen

NMR: VARIAN T 60, EM 360, XL 100
Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard und sind in δ-Werten angegeben.

IR: BECKMAN IR 8
Als Eichbande diente die Absorption einer Polystyrol-Folie bei 1603 cm^{-1}.

UV: CARY 15

Lampen:

Hg-ND: Photoreaktor 254 nm, 400 W (GRÄNTZEL, Karlsruhe)
Spirallampen 254 nm, 150 W, mit VYCOR-Filter (GRÄNTZEL, Karlsruhe)

Temperierbare Zellen:

Für Tieftemperatur-UV-Messungen wurde ein CARY-Liquid-Helium-Dewar mit HELLMA-Quarzküvetten verwendet.

Dünnschichtchromatographische Platten:

Verwendet wurden selbstgegossene DC-Platten mit SiO_2 des Typs MN-Kieselgel P/UV_{254}, gipshaltig, der Firma MACHEREY, NAGEL & CO. Zur Herstellung der Platten wurden 65 g SiO_2

mit 95 ml Wasser zwei Minuten lang geschüttelt und mit einem DESAGA-Streichgerät auf drei Platten 20 x 20 cm mit 0.75 mm Schichtdicke aufgetragen; nach kurzem Antrocknen wurden die Platten auf 40-50° C vorgewärmt und dann bei 130° C drei Stunden aktiviert.
Außerdem wurden Fertigplatten der Firma WOELM verwendet:
- Silica-Platten Woelm F 254, Schichtstärke 0.5 mm
- Silica-Rapid-Platten Woelm F 254, Schichtstärke 0.25 mm

Materialien für die Säulenchromatographie:

Zur Säulenchromatographie diente Kieselgel der Firma MACHEREY, NAGEL & CO. vom Typ MN-Kieselgel 60, 0.05-2 mm. Außerdem wurde Aluminiumoxid aktiv neutral, Aktivitätsstufe I, der Firma MERCK verwendet.

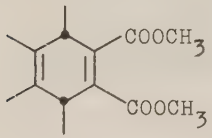
Alle zur Chromatographie verwendeten Lösungsmittel stammten von der Firma MERCK. Sie wurden nach üblichen Verfahren getrocknet und destilliert.

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Als Meßgeräte dienten ein TOTTOLI-Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma BÜCHI und ein KOFLER-Mikroschmelzpunktapparat der Firma REICHERT.

Die Numerierung der Kapitel im allgemeinen Teil wurde bei der Beschreibung der entsprechenden Versuche übernommen.

1.2 Umsetzungen von Tetramethyl-butadienen mit Acetylen-dicarbonsäuredimethylester

Darstellung von 3.4.5.6-Tetramethyl-3.6-dihydrophthalsäure-dimethylester (37)



37

In einem mit Glaseinsatz versehenen Laborautoklaven wurden 12.98 g (91.6 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester 36 und 12.1 g (109.9 mMol) E,E-Tetramethylbutadien 33 24 Stunden auf 100° C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohprodukt in 10 ml Ether aufgenommen und über Nacht im Gefrierfach bei -30° C stehen gelassen. Der auskristallisierte Diester 37 wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Aceton gewaschen. Aus der Mutterlauge wurde weiteres Diels-Alder-Addukt erhalten, so daß insgesamt 15.5 g (67.2 %) isoliert werden konnten. Zur weiteren Reinigung wurde aus Petrolether umkristallisiert.

Farblose Kristalle, Schmp. 53-55° C (Petrolether)

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 3.68 (6 H, Singulett)
2.84 (2 H, Quartett, J = 7 Hz)
1.70 (6H, Singulett)
1.21 (6 H, Dublett, J = 7 Hz)

IR (CCl_4): 1725 cm^{-1} (Ester-C=O)
1645 cm^{-1} (C=C-Valenz)

1435 cm^{-1}

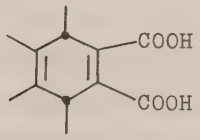
1255 cm^{-1}

Massenspektrum: m/e = 252 (Elektronenstoßionisation)

$C_{14}H_{20}O_4$ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99

Gef. C 66.80 H 7.88

Darstellung von 3.4.5.6-Tetramethyl-3.6-dihydrophthalsäure (39)



39

Die Verseifung von 37 erfolgte in methanolischer Natronlauge. Dazu wurden 2 g NaOH in 40 ml Methanol gelöst und 2 g des gereinigten Diesters 37 zugegeben. Nach 4 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und der milchige Rückstand mit so viel Wasser versetzt, bis eine klare Lösung entstand. Mit Salzsäure ließ sich die gewünschte Dicarbonsäure ausfällen (pH 1) und unter Aussalzen mit Kochsalz ausethern. Die so erhaltenen 1.39 g (78 % d. Th.) der farblosen Kristalle wurden zur weiteren Reinigung aus Ether umkristallisiert.

Farblose Kristalle, Schmp. 202-204° C (Ether/Petrolether, Substanz schmilzt unter Aufschäumen)

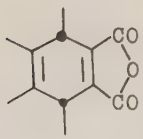
^{1}H-NMR (Methanol-d_4): δ = 2.44 (2 H, Quartett, J = 7 Hz)
1.25 (6 H, Singulett)
0.74 (6 H, Dublett, J = 7 Hz)

IR ($CHCl_3$): 3600 bis 2400 cm^{-1} (COO-H)
1695 cm^{-1} (C=O-Valenz)

Massenspektrum: m/e = 224 (Elektronenstoβionisation)

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19
Gef. C 64.35 H 7.14

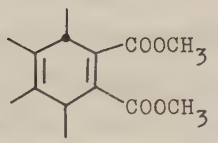
Umsetzung der Dicarbonsäure 39 zum 3.4.5.6-Tetramethyl-3.6-dihydrophthalsäureanhydrid (27)



27

Die erhaltenen 1.39 g (6.2 mMol) der Dicarbonsäure 39 wurden mit einem 2.5-fach molaren Überschuß an frisch destilliertem Acetylchlorid versetzt und drei Stunden unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Das dunkelbraune ölige Rohprodukt wurde in Ether/Petrolether aufgenommen und auf -78° C abgekühlt. Es kristallisierten 830 mg (65.3 % d. Th.) Anhydrid 27 aus. Eine noch bessere Ausbeute an 27, bezogen auf Diester 37 ließ sich erzielen, wenn 37 und 39 ohne weitere Reinigung als Rohprodukte eingesetzt wurden. Allerdings empfiehlt es sich, vor dem bei der Darstellung von 39 beschriebenen Ansäuern des Reaktionsgemisches unerwünschte Polymere mit Petrolether zu extrahieren.

Darstellung des 3.4.5.6-Tetramethyl-3.6-dihydrophthalsäure-dimethylesters (40)



40

Die Synthese erfolgte analog zur Darstellung von 37. 10 g (70.5 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester wurden in einem mit Glaseinsatz versehenen Laborautoklaven und 12 g (110 mMol) E,Z-Tetramethyl-butadien 35 65 Stunden auf 100° C erhitzt. Das erkaltete Rohprodukt wurde in Ether aufgenommen und bei -30° C über Nacht stehen gelassen. Nach Absaugen des farblosen kristallinen Diesters 40 konnte aus der Mutterlauge noch weiteres Produkt isoliert werden, das aus Methanol umkristallisiert wurde: 10.9 g (61.3 % d. Th.).

Farblose Kristalle, Schmp. 97-98° C (Methanol)

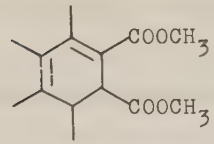
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 3.68 (6 H, Singulett)
3.3-2.8 (2 H, zwei überlagerte Quartetts)
1.68 (6 H, Singulett)
1.05 (6 H, Dublett, J = 7 Hz)

IR (CCl_4): 1725 cm^{-1} (Ester-C=O)
1655 cm^{-1} (C=C-Valenz)
1430 cm^{-1}
1275 cm^{-1}

Massenspektrum: m/e = 252 (Elektronenstoßionisation)

$C_{14}H_{20}O_4$ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99
Gef. C 66.46 H 7.89

Darstellung des 2.3.4.5-Tetramethyl-5.6-dihydrophthalsäure-dimethylesters (42)



42

1 g (3.9 mMol) Diester 40 wurde mit 5%iger methanolischer Kalilauge versetzt und vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt in der Absicht, eine Verseifung des Diesters herbeizuführen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Darstellung der Dicarbonsäure 39. Isoliert wurde jedoch nicht die erwartete Dicarbonsäure 41, sondern 750 mg (2.99 mMol) des umgelagerten Diesters 42 (75.6 % d. Th.).

Farblose Kristalle, Schmp. 38-41° C (Petrolether)

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 3.65 (3 H, Singulett)
3.52 (3 H, Singulett)
3.38 (1 H, Singulett)
2.60 (1 H, Quartett, J = 7 Hz)
2.15 (3 H, Singulett)
1.74 (6 H, Singulett)
0.89 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)

IR (KBr): 1730 cm^{-1}
1695 cm^{-1} (Ester-C=O)
1570 cm^{-1} (C=C-Valenz)

(CCl_4): 1725 cm^{-1}
1715 cm^{-1} (Ester-C=O)
1580 cm^{-1} (C=C-Valenz)
1435 cm-1

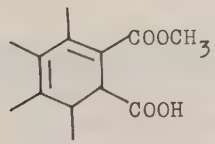
UV (Cyclohexan): λ_{max} = 295 nm, ε = 5650

Massenspektrum: Molekülpeak bei m/e = 252,
(M^+ + 1)-Peak bei m/e = 253
(Elektronenstoßionisation)

$C_{14}H_{20}O_4$ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99
Gef. C 67.06 H 7.95

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese des Diesters 42 bieten die Dicarbonsäure 44 und der Halbester 43, deren Darstellung anschließend beschrieben wird. Dazu wurden 44 bzw. 43 in wenig Methanol gelöst oder suspendiert und mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung (aus N-Nitrosomethylharnstoff mit 40 %iger KOH dargestellt) versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen, das Rohprodukt in Ether aufgenommen und von entstandenem Polymeren durch Filtration abgetrennt. In glatter Reaktion war aus 44 wie auch aus 43 der Diester 42 entstanden.

Darstellung von 2.3.4.5-Tetramethyl-5.6-dihydrophthalsäure-1-methylester (43)



43

1 g (3.9 mMol) Diester 42 wurden mit 30 ml 10 %iger methanolischer Kalilauge versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung wurde wie bei der Synthese von 38 durchgeführt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden 480 mg

(2.03 mMol) des Halbesters 43 erhalten.

Farblose Kristalle, Schmp. 173-174° C (Ether)

NMR ($CDCl_3$): δ = 9.5-8.4 (1 H, Multiplett)
3.77 (3 H, Singulett)
3.45 (1 H, Singulett)
2.67 (1 H, Quartett, J = 7 Hz)
2.21 (3 H, Singulett)
1.82 (3 H, Singulett)
1.77 (3 H, Singulett)
0.91 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)

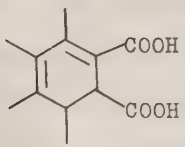
IR (KBr): 3600 bis 2350 cm^{-1} (COO-H)
1710 cm^{-1} (Ester-C=O-Valenz)
1690 cm^{-1} (Säure-C=O-Valenz)
1575 cm^{-1} (C=C-Valenz)
1430 cm^{-1}

UV (Ethanol): λ_{max} = 301 nm, ε = 7650

Massenspektrum: m/e = 238 (Elektronenstoβionisation)

$C_{13}H_{18}O_4$ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61
Gef. C 65.25 H 7.60

Darstellung der 2.3.4.5-Tetramethyl-5.6-dihydrophthalsäure (44)



44

Die Dicarbonsäure entsteht sowohl aus den Diestern 42 und 40 als auch aus dem Halbester 43 durch Verseifen mit konzentrierter methanolischer

Kalilauge. 600 mg (2.38 mMol) Diester 40 wurden zu einer Lösung von 4.5 g Kaliumhydroxid in 5 ml Wasser/10 ml Methanol gegeben. Nach Rühren über Nacht wurde der Alkohol abgezogen und auf übliche Weise aufgearbeitet. Man isolierte 310 mg (58.1 % d. Th.) der farblosen Dicarbonsäure, die bei 208-210° C schmolz.

Fp.: 208-210° C (Ether)

NMR (Methanol-d_4): δ = 3.43 (1 H, Singulett)
2.65 (1 H, Quartett, J = 7 Hz)
2.23 (3 H, Singulett)
1.80 (6 H, Singulett)
0.93 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)

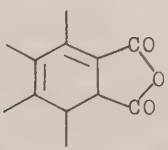
IR (KBr): 3600-2350 cm^{-1} (COO-H)
1690 cm^{-1} (Säure-C=O-Valenz)

UV (Ethanol): λ_{max} = 297 nm, ε = 7620

Massenspektrum: m/e = 224 (Elektronenstoßionisation)

$C_{12}H_{16}O_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19
Gef. C 64.25 H 7.13

Versuche zur Darstellung des 2.3.4.5-Tetramethyl-5.6-dihydrophthalsäureanhydrids (45)

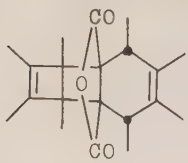


45

300 mg (2.94 mMol) Dicarbonsäure 44 wurden mit 5 ml (70 mMol) frisch destilliertem Acetylchlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur

stehen gelassen. Die nach dem Abziehen des Acetylchlorids aufgenommenen Spektren des Rohprodukts deuteten auf eine teilweise Anhydridisierung hin. Außer der eingesetzten Dicarbonsäure war jedoch nur Tetramethylphthalsäureanhydrid vorhanden. Daraufhin wurde in einem gleichen Ansatz mit Acetylchlorid unter Rückfluß erhitzt. Verschiedene Ansätze mit unterschiedlichen Reaktionszeiten (8, 5 und 1 Stunde) zeigten, daß immer nur Tetramethylphthalsäureanhydrid gebildet worden war.

1.3 Synthese des Dihydro-Anhydrids 47



47

Das 3.4.5.6-Tetramethyl-3.6-dihydrophthalsäureanhydrid (27) ließ sich nach bewährter Methode mit 1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobutendijodid (24) und überschüssigem Quecksilber zu 47 umsetzen. Die erreichten Ausbeuten lagen zwischen 43 und 66 % d. Th.

Nach einer anderen Methode, deren Vorteile bereits geschildert wurden, erfolgte die Cyclobutadien-Addition im Eintopfverfahren unter Zutropfen des $AlCl_3$-Komplexes zum Anhydrid 27.

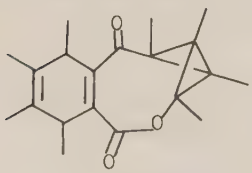
Die Darstellung des Komplexes wurde in einem Stickstoffkolben unter trockener N_2-Atmosphäre durchgeführt. 2.46 ml (30.9 mMol) Butin-(2) wurden in 7 ml Methylenchlorid gelöst und zu einer Suspension von 2.07 g (15 mMol) $AlCl_3$ und 15 ml CH_2Cl_2 unter Rühren und Kühlung auf -10 bis -15° C innerhalb von einer

Stunde getropft ($AlCl_3$, 97 %, Firma MERCK-SCHUCHARDT). Die Lösung hatte anschließend eine tiefrote Farbe. Im Stickstoffgegenstrom wurde der gesamte Kolbeninhalt in einen kühlbaren Dosiertropftrichter umgefüllt und mit weiteren 20 ml Methylenchlorid verdünnt. Anschließend wurde die auf -10° C gekühlte Lösung innerhalb von 3 Stunden langsam zu einer ebenfalls bei -10° C gehaltenen Lösung von 2.0 g (9.8 mMol) Anhydrid 27 in 10 ml CH_2Cl_2 unter Rühren getropft. Die Reaktionsführung bei Raumtemperatur erwies sich als nicht vorteilhaft, weil dann die erhaltenen Ausbeuten vergleichsweise niedriger lagen.

Die Reaktionsmischung war nach der Zugabe tiefdunkelrot gefärbt (Die Farbe ist ein sicheres Indiz für die Qualität des verwendeten $AlCl_3$, denn ein teilweise hydrolysiertes Aluminiumchlorid bringt keine oder nur unvollständige Umsetzungen und zeigt eine braunrote Farbe der Reaktionsmischung).

Nach der Komplexzugabe wurde die Kühlung des Tropftrichters entfernt und eine Lösung von 20 ml Dimethylsulfoxid und 20 ml CH_2Cl_2 langsam unter heftigem Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung nahm hierbei eine lehmfarbene milchige Konsistenz an. Zur Aufarbeitung wurde auf 200 ml Eiswasser gegossen, die beiden Phasen getrennt und die wäßrige Phase dreimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet; nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb ein rotbraunes Öl zurück, dessen NMR-Spektrum außer wenig Ausgangsanhydrid 27 das gewünschte Additionsprodukt 47 neben Hexamethylbenzol und unerwünschtem Polymeren erkennen ließ. Zur weiteren Reinigung wurde chromatographiert. Mit

Ether/Petrolether = 1:9 und 180 g SiO_2 ließen sich die einzelnen Produkte isolieren. Die erste Fraktion bestand aus Polymeren, die zweite aus Hexamethylbenzol, und in der 4. und 5. Fraktion war das Dihydro-Anhydrid 47 vorhanden. Restliches Ausgangsanhydrid 27 konnte selbst mit reinem Ether oder Methylenchlorid nicht mehr eluiert werden, da es auf der Säule zu stark adsorbiert wurde. Es wurden 1.97 g farblose Kristalle des Addukts 47 erhalten (64.1 % d. Th.).



49

Auf die gleiche Art und Weise wurden weitere Additionsreaktionen durchgeführt. Bei der Rohprodukt-Chromatographie eines 5 g-Ansatzes (24.5 mMol) von Anhydrid 27 konnte das Bicyclobutanderivat 49 mit Ether/Petrolether = 1 : 1 eluiert werden: 80 mg (1.1 % d. Th.). Zur weiteren Reinigung wurde aus Ether und Petrolether umkristallisiert.

Farblose Kristalle, Schmp. 178-179° C (Ether)

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 2.5-2.1 (2 H, zwei überlagerte Quartetts)
1.69 (3 H, Singulett)
1.57 (6 H, Singulett)
1.43 (3 H, Singulett)
1.23 (3 H, Singulett)
1.20 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)
1.16 (3 H, Singulett)
0.97 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 196.8 [(1), Keton]
173.8 [(2), Lacton]
136.2 [(3), olefinisch]
133.1 [(4), olefinisch]
128.8 [(5), (6), olefinisch]
83.4, 69.4, 66.6, 64.9 [(7), (8), (9), (10), quartär]
32.4, 30.3 [(11), (12), allylisch, Dubletts bei off resonance]
19.1, 16.8, 15.2, 15.0, 12.3, 10.0, 9.7, 8.8 [(13) bis (20), Methyl, Quartetts bei off resonance]

IR (KBr): 1785 cm^{-1} (Lacton-C=O-Valenz)
1740 cm^{-1} (Keto-C=O-Valenz)
1655 cm^{-1}
1440 cm^{-1}
1380 cm^{-1}

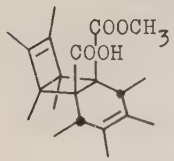
UV (Ethanol): λ_{max} = 310 nm, ε = 860
λ_{max} = 230 nm, ε = 3800

Massenspektrum: m/e = 314 (Elektronenstoßionisation)
m/e = 314 (Felddesorption)

$C_{20}H_{26}O_3$ (314.4) Ber. C 76.40 H 8.34
Gef. C 76.32 H 8.66

1.4 Darstellung von Anhydrid 22 und Diester 30

Synthese von 2.3.4.5.7.8.9.10-Octamethyl-tricyclo[4.4.0.$0^{2.5}$]-decadien-(3.8)-dicarbonsäure-(1.6)-methylester-(6) (58)



58

250 mg (0.8 mMol) Dihydro-Anhydrid 47 wurden bei Raumtemperatur mit 20 %-iger methanolischer Kalilauge ca. 36 Stunden gerührt. Dann wurde mit Wasser versetzt und auf pH 2 mit HCl angesäuert. Die wäßrige Phase wurde drei Mal ausgeethert und die vereinigten Etherextrakte anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein kristallines Rohprodukt zurück, dessen NMR-Spektrum die Signale des Anhydrids 47 und des Halbesters 58 zeigte. Mit Ether/Petrolether konnte eine Trennung erzielt und 125 mg (45.2 % d. Th.) 58 isoliert werden. Die direkte Veresterung des Anhydrids 47 mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung gelang nicht.

Farblose Kristalle, Schmp. 143-144° C (Ether)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ= 3.72 (3 H, Singulett)
2.6-2.1 (2 H, zwei überlagerte Quartetts, J = 7 Hz)
1.73 (6 H, Singulett)
1.49 (3 H, Singulett)
1.39 (3 H, Singulett)
1.06 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)

0.95 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)

0.90 (6 H, Singulett)

IR (KBr): 3600 - 2300 cm^{-1} (COO-H)

1725 cm^{-1} (Ester-C=O-Valenz)

1655 cm^{-1} (Säure-C=O-Valenz)

1585 cm^{-1} (C=C-Valenz)

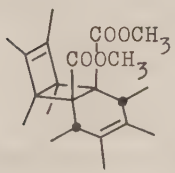
1440 cm^{-1}

Massenspektrum: m/e = 346 (Elektronenstoßionisation)

$C_{21}H_{30}O_4$ (346.5) Ber. C 72.80 H 8.73

Gef. C 72.60 H 8.80

Darstellung des 2.3.4.5.7.8.9.10-Octamethyl-tricyclo-[4.4.0.$0^{2,5}$]decadien-(3.8)-dicarbonsäure-(1.6)-dimethylesters (59)



59

Der Halbester 58 (125 mg, 0.36 mMol) wurde in wenig Methanol aufgenommen und mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung versetzt. Bei Raumtemperatur wurde über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Die etherische Lösung wurde durch Filtration von entstandenem Polymeren befreit. Es wurden 90 mg (71.6 % d. Th.) des kristallinen 59 erhalten.

Farblose Kristalle, Schmp. 92-93° C (Petrolether)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.59 (6 H, Singulett)
2.33 (2 H, Quartett, J = 7 Hz)
1.76 (6 H, Singulett)
1.47 (6 H, Singulett)
1.02 (6 H, Dublett, J = 7 Hz)
0.88 (6 H, Singulett)

IR (KBr): 1740 cm^{-1} (Ester-C=O-Valenz)
1715 cm^{-1} (Ester-C=O-Valenz)
1430 cm^{-1}
1255 cm^{-1}
1220 cm^{-1}

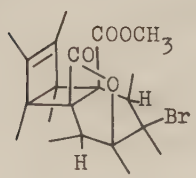
Massenspektrum: m/e = 360 (Elektronenstoßionisation)

$C_{22}H_{32}O_4$ (360.4) Ber. C 73.30 H 8.95
Gef. C. 73.13 H 8.88

Thermolyseversuche mit Diester 59

Es wurde versucht, den Diester 59 thermisch umzulagern. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der jeweils dreistündigen Thermolyse bei 80° C, 130° C, 150° C und 160° C zeigte jedoch keine Veränderung an.
Eine Thermolyse in Schmelze bei 180° C brachte nach 2 Stunden eine geringfügige Veränderung des NMR-Spektrums, allerdings kein definierbares Produkt.

Versuch zur Darstellung von Diester 30 aus 59



60

1 g (2.77 mMol) Diester 59 wurden mit 2,5 g (41.7 mMol) Acetamid in 200 ml abs. Essigester vorgelegt. Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgte wie bei der noch zu beschreibenden Darstellung des Anhydrids 22 aus 47. Es wurden 1.33 g (8.31 mMol) Brom in 20 ml Essigester, anschließend 2.53 g (16.62 mMol) 1.5-Diaza-bicyclo-[5.4.0]undecen-(5) zugetropft: Erhalten wurde jedoch nicht der erwartete Diester 30, sondern der Bromlactonester 60: 690 mg (58.3 % d. Th.).

Farblose Kristalle, Schmp. 174-175° C (Ether)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.56 (3 H, Singulett)
3.05-2.60 (2 H, zwei überlagerte Quartetts, J = 7 Hz)
1.70 (6 H, Singulett)
1.58 (3 H, Singulett)
1.42 (3 H, Singulett)
1.20 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)
1.10 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)
1.05 (6 H, Singulett)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 173.4, 171.4 [(1), (2), Ester und Lacton]
144.6, 141.7 [(3), (4), olefinisch]
89.0 [(5), Halogen-C]
60.6, 58.1, 53.1, 48.0 [(6) bis (10), quartär]
50.7 [(11), Estermethyl,

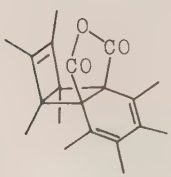
Quartett bei off resonance]
43.6, 37.9 [(12), (13), allylisch,
Dubletts bei off resonance]
24.3, 21.0, 15.6, 14.1, 11.6, 11.3,
9.6, 9.2 [(14) bis (21), Methyl,
Quartetts bei off resonance]

IR (KBr): 1775 cm^{-1}
1735 cm^{-1} (Ester- und Lacton-C=O-Valenz)
1450 cm^{-1}
1235 cm^{-1}

Massenspektrum: m/e = 426 (Elektronenstoßionisation)

$C_{21}H_{29}O_4Br$ (425.4) Ber. C 59.29 H 6.87
Gef. C 58.96 H 6.91

Synthese von 2.3.4.5.7.8.9.10-Octamethyl-tricyclo[4.4.0.$0^{2.5}$]-decatrien-(3.7.9)-dicarbonsäure-(1.6)-anhydrid (22)



22

Anhydrid 22 wurde aus dem Dihydro-Anhydrid 47 dargestellt. Die Syntheseversuche über ein heterogenes Lösungsmittel/Base-System sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Die verwendeten Lösungsmittel waren sämtlich absolutiert, das 1.5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5), DBU, jeweils frisch destilliert über BaO. Die Feststoffe K_2CO_3, KOH, Acetamid (subl.) waren wasserfrei. Die Aufarbeitung erfolgte im Prinzip wie bei der anschließend beschriebenen reproduzierbaren Synthese von 22. Auf die exakte Beschreibung der jeweiligen Reinigung (meistens Säulen- und Dünnschichtchromato-

graphie) wurde verzichtet.

Versuch Nr.	Ansatz	Durchführung
1	200 mg (0.64 mMol) 47 30 ml Pentan 1 g K_2CO_3 0.5 g (6.26 mMol) Brom 2 ml DBU (16.5 mMol)	Bromzugabe bei -40° C, bei -20° C DBU zugetropft und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt
2	200 mg (0.64 mMol) 47 30 ml Pentan 1 g K_2CO_3 0.5 g (6.26 mMol) Brom 2 ml DBU (16.5 mMol)	Bromzugabe bei -40° C, bei + 15° C DBU zugetropft und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt
3	500 mg (1.6 mMol) 47 70 ml Pentan 0.6 g K_2CO_3 0.32 g (4.0 mMol) Brom 3 g (19.7 mMol) DBU	Bromzugabe bei -40° C, bei Raumtemperatur DBU zugetropft und 2 Tage gerührt
4	500 mg (1.6 mMol) 47 70 ml Pentan 0.6 g K_2CO_3 0.32 g (4.0 mMol) Brom 4 g (26.3 mMol) DBU	Bromzugabe bei -40° C und nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur DBU zugegeben und 2 1/2 Tage gerührt
5	500 mg (1.6 mMol) 47 70 ml Pentan 0.6 g K_2CO_3	Bromzugabe bei -40° C, 2 Stunden Rühren bei -40° C, DBU bei Raumtemperatur

	0.3 g (3.75 mMol) Brom 3.0 g (19.7 mMol) DBU	zugegeben und 2 1/2 Tage gerührt
6	500 mg (1.6 mMol) 47 70 ml Pentan 0.6 g K_2CO_3 0.3 g (3.75 mMol) Brom 3.0 g (19.7 mMol) DBU, bidest.	Bromzugabe bei -40° C, 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, DBU bei Raumtemperatur zugegeben und 2 1/2 Tage gerührt
7	500 mg (1.6 mMol) 47 70 ml Pentan 0.35 g (4.4 mMol) Brom 0.6 g K_2CO_3 7.5 ml (61.8 mMol) DBU bidest.	0.5 ml DBU vor der Bromzugabe vorgelegt, bei -40° C 3 Stunden gerührt und bei Raumtemperatur nach 1 Stunde mit DBU versetzt, 2 1/2 Tage gerührt.
8	500 mg (1.6 mMol) 47 50 ml Pentan 0.3 g (3.76 mMol) Brom 0.6 g K_2CO_3 3.5 g (23 mMol) DBU	direkt nach der Bromzugabe DBU zugetropft, bei Raumtemperatur 2 1/2 Tage gerührt
9	470 mg (1.5 mMol) 47 70 ml Ether abs. 0.3 g (3.76 mMol) Brom 0.5 g K_2CO_3 3 g (19.7 mMol) DBU	wie bei Vers. Nr. 8

10	1.56 g (4.97 mMol) 47 220 ml Pentan 1 g (6.25 mMol) Brom 3.8 g (25 mMol) DBU	wie bei Vers. Nr. 8
11	90 ml Pentan 0.3 g Brom 0.6 g K_2CO_3	25 Minuten nach Bromzugabe (bei Raumtemperatur) war die Lösung entfärbt
12	90 ml Pentan 0.3 g Brom 0.6 g K_2CO_3	2 1/2 Stunden nach der Bromzugabe (bei -40°C) war die Lösung entfärbt
13	30 mg (0.096 mMol) 47 CD_2Cl_2 (NMR-Probe)	Bromzugabe bei -78° C, Entstehung von 54/55
14	30 mg (0.096 mMol) 47 CD_2Cl_2 (NMR-Probe)	Bromzugabe bei -78° C, NMR-Spektrum bei -78° C gemessen: Entstehung von 54/55
15	30 mg (0.096 mMol) 47 CCl_4 Spatelspitze K_2CO_3 (NMR-Probe)	im NMR-Rohr direkt nach Bromzugabe bei -78° C gemessen, Entstehung von 54/55
16	30 mg (0.096 mMol) 47 CCl_4 Spatelspitze pulv. K_2CO_3 (NMR-Rohr)	10 Minuten nach Bromzugabe bei Raumtemperatur NMR-Spektrum aufgenommen, nur Bildung von 54/55

17	30 mg (0.096 mMol) 47 CH_2Cl_2 Spatelspitze pulv. K_2CO_3 (NMR-Probe)	10 Minuten nach Bromzugabe bei -78° C NMR-Spektrum aufgenommen, nur Bildung von 54/55
18	55 mg (0.18 mMol) 47 0.03 g (0.38 mMol) Brom 0.4 g (2.6 mMol) DBU Spatelspitze pulv. K_2CO_3 30 ml abs. Ether	Bromzugabe bei -78° C, DBU-Zugabe bei -78° C, 3 1/2 Tage bei Raumtemperatur gerührt
19	40 mg (0.13 mMol) 47 0.03 g (0.38 mMol) Brom 0.5 g (3.25 mMol) DBU Spatelspitze pulv. K_2CO_3 10 ml CH_2Cl_2	Bromzugabe bei -78° C, DBU-Zugabe bei -78° C, 1/2 Stunde Rühren bei Raumtemperatur
20	12 mg (0.0382 mMol) 47 7 mg (0.0382 mMol) NBS CCl_4 NMR-Probe	NMR-Probe mit Hg-HD-Lampe belichtet bei Raumtemperatur
21	30 mg (0.096 mMol) 47 CD_2Cl_2 (NMR-Probe)	im NMR-Gerät bei -70° C Brom zugegeben
22	30 mg (0.096 mMol) 47 CD_2Cl_2 (NMR-Rohr)	im NMR-Gerät bei -70° C Brom zugegeben

23	30 mg (0.096 mMol) 47 Methylcyclohexan-d_{14} (NMR-Probe)	im NMR-Gerät bei -10° C Brom zugegeben, anschließend bei Raumtemperatur mit Bromüberschuß versetzt
24	30 mg (0.096 mMol) 47 Methylcyclohexan-d_{14} (NMR-Probe)	im NMR-Gerät bei Raumtemperatur Brom zugegeben und gemessen
25	30 mg (0.096 mMol) 47 DBU Methylcyclohexan-d_{14} (NMR-Probe)	nach DBU-Zugabe mit Brom versetzt, direkt NMR-Spektrum aufgenommen
26	30 mg (0.096 mMol) 47 CCl_4 DBU (NMR-Probe)	vgl. Vers. Nr. 25
27	30 mg (0.096 mMol) 47 CCl_4 K_2CO_3	Brom vorgelegt und Lösung von 47 zugetropft, starke CO_2-Entwicklung
28	500 mg (1.6 mMol) 47 0.7 g Brom (8.76 mMol) Spatelspitze K_2CO_3 2 ml DBU (16.5 mMol) 70 ml Pentan	Bromzugabe bei -40° C, DBU erst nach Abziehen überschüssigen Broms, 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt
29	vgl. Vers. Nr. 28	Bromzugabe bei -40° C, DBU anschließend zugegeben, 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt

30	vgl. Vers. Nr. 28	DBU nach Bromzugabe bei -40° C zugetropft, 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt
31	30 mg (0.096 mMol) 54 CCl_4 (NMR-Probe)	54 im NMR-Rohr bei Raumtemperatur mit Brom versetzt, spontane HBr-Entwicklung
32	30 mg (0.096 mMol) 47 0.7 g (8.8 mMol) Brom Spatelspitze K_2CO_3 10 ml Pentan	bei -78° C mit Brom versetzt und 2 Stunden gerührt
33	50 mg (0.16 mMol) 47 0.032 g (0.4 mMol) Brom Spatelspitze K_2CO_3 7 ml Pentan	Bromzugabe bei -78° C, 2 Stunden gerührt
34	200 mg (0.64 mMol) 47 0.13 g (1.6 mMol) Brom Spatelspitze K_2CO_3 30 ml Pentan überschüssiges DBU	Brom und DBU bei -78° C zugetropft, 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt
35	50 mg (0.16 mMol) 47 0.032 g (0.4 mMol) Brom KOH (techn.) 6 ml Pentan	Bromzugabe bei -78° C, 1/2 Stunde Rühren bei Raumtemperatur
36	50 mg (0.16 mMol) 47 0.032 g (0.4 mMol) Brom zerstoßene KOH	vgl. Vers. Nr. 35

37	50 mg (0.16 mMol) 47 0.013 g (0.16 mMol) Brom zerstoßene KOH	vgl. Vers. Nr. 35
38	50 mg (0.16 mMol) 47 0.16 g (2mMol) Brom zerstoßene KOH	Bromzugabe bei -78° C, danach 1 Stunde bei -78° C gerührt und aufgearbeitet
39	50 mg (0.16 mMol) 47 0.7 g (8.6 mMol) Brom 2.2 g (14.5 mMol) DBU 5 ml Ether abs.	47 und DBU in Ether vorgelegt und bei -78° C Brom zugetropft nach 2 Stunden Rühren bei -78° C aufgearbeitet
40	314 mg (1 mMol) 47 472 mg (8 mMol) Acetamid 60 mg abs. Essigester 160 mg (1 mMol) Brom 2.8 ml (23.1 mMol) DBU	nach Bromzugabe 1 Tag bei -78° C gerührt, DBU bei -78° C zuge- geben und 1 1/2 Tage bei Raum- temperatur gerührt
41	314 mg (1 mMol) 47 472 mg (8 mMol) Acetamid 40 ml abs. Essigester 480 mg (3 mMol) Brom 3 ml (24.75 mMol) DBU	vgl. Vers. Nr. 40
42	314 mg (1 mMol) 47 885 mg (15 mMol) Acetamid 100 ml abs. Essigester 480 mg (3 mMol) Brom 1.2 ml (9.9 mMol) DBU	nach Bromzugabe 12 Stunden bei -78° C gerührt, DBU bei -78° C zugegeben und 1 1/2 Tage bei Raumtemperatur gerührt

Als einzige reproduzierbare und erfolgreiche Methode erwies sich die Reaktionsführung in Essigester mit Acetamid im Eintopf-Verfahren: In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Dosiertropftrichter, Tieftemperaturthermometer und Trockenrohr wurden 628 mg (2 mMol) Dihydro-Anhydrid 47 und 1.6 g (28 mMol) Acetamid in 170 ml abs. Essigester vorgelegt. Nach Abkühlung auf -78° C wurde unter heftigem Rühren eine Lösung von 960 mg (6 mMol) Brom in 6 ml Essigester innerhalb von drei Stunden zugetropft. Nach der Zugabe wurde noch eine Stunde bei -78° C gerührt. Dann wurde eine Lösung von 1.81 g (12 mMol) frisch destilliertem trockenen 1.5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5) in 5 ml Essigester innerhalb einer Stunde zugetropft.

Die vorher orangefarbene Lösung wurde milchig trüb. Nach dem Zutropfen wurde die Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht langsam erwärmt. Es setzte sich gelblich gefärbter Feststoff ab. Bei Erreichen der Raumtemperatur wurde abgebrochen und auf 0.2 n NaOH gegossen. Die beiden Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase noch dreimal ausgeethert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden nochmals mit Wasser gewaschen, um überschüssiges Acetamid zu entfernen. Anschließend wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt-NMR-Spektrum wies die Signale zweier Substanzen auf: die des gewünschten Anhydrids 22 und der unerwünschten Methylenverbindung 54, deren Entstehung auch unter diesen Bedingungen nie vollständig unterdrückt werden konnte.
Das kristalline Rohprodukt wurde in wenig Essigester aufgenommen bis sich die großen klaren Kristalle des Methylen-

anhydrids 54 gelöst hatten. Da das körnige feinkristalline Anhydrid 22 schwerer löslich ist, konnten durch Ausfrieren auf -30° C 350 mg (56.1 % d. Th.) des gewünschten Produkts isoliert werden.

Farblose Kristalle, Schmp. 136-137° C (Ether)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.95 (6 H, Singulett)
1.82 (6 H, Singulett)
1.62 (6 H, Singulett)
1.02 (6 H, Singulett)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 171.4 [(1), (2), Anhydrid]
143.6, 129.8, 116.8 [(3) bis (8), olefinisch]
62.5, 54.8 [(9) bis (12), quartär]
17.1, 15.9, 10.9, 9.6 [(13) bis (20), Methyl, Quartetts bei off resonance]

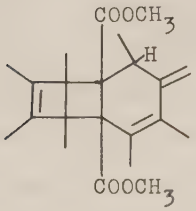
IR (KBr): 1850 und 1815 cm^{-1} (Anhydrid-C=O-Valenz)
1770 cm^{-1}
1440 cm^{-1}
1205 cm^{-1}

UV (Cyclohexan): λ_{max} = 302 nm, ε = 1820
λ_{max} = 224 nm, ε = 6260

Massenspektrum: Molekülpeak bei m/e = 312, (M^++1)-Peak bei m/e = 313 (Elektronenstoßionisation)

$C_{20}H_{24}O_3$ (312.4) Ber. C 76.89 H 7.74
Gef. C 76.70 H 7.73

Darstellung des 2.3.4.5.7.8.10-Heptamethyl-9-exomethylen-tricyclo[4.4.0.$0^{2,5}$]decadien-(3.7)-dicarbonsäure-(1.6)-dimethylesters (57)



57

Die bei der Synthese von 22 anfallende Methylenverbindung 54 läßt sich auf übliche Weise in den Diester 57 umwandeln. So konnte sowohl durch vierstündiges Rühren mit 20 %iger methanolischer Kalilauge als auch durch dreistündige Umsetzung mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung eine glatte Veresterung zu 57 erreicht werden. Die Ausbeute bei der Diazomethanveresterung war erheblich besser, da keine verlustreiche Aufarbeitung notwendig war. Auf diese Weise ließen sich aus 200 mg (0.64 mMol) des Anhydrids 54/55 180 mg (0.5 mMol, 78 % d. Th.) des Diesters 57 gewinnen.

Farblose Kristalle, Schmp. 69° C (Petrolether, Substanz sintert ab 50° C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.33 (1 H, Singulett)
4.91 (1 H, Singulett)
3.75 (3 H, Singulett)
3.69 (3 H, Singulett)
2.58 (1 H, Quartett, J = 7 Hz)
1.88 (3 H, Singulett)
1.60 (3 H, Singulett)
1.44 (3 H, Singulett)
1.22 (3 H, Singulett)

1.10 (3 H, Singulett)

0.88 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)

0.79 (3 H, Singulett)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 172.6, 169.8 [(1), (2), Ester]

148.3, 139.4, 139.2, 131.3 [(3) bis (7), olefinisch]

113.3 [(8), Methylen, Triplett bei off resonance]

61.1, 58.9, 57.0, 48.0 [(9) bis (12), quartär]

51.4, 51.2 [(13), (14), Ester-Methyl, Quartetts bei off resonance]

44.8 [(15), allylisch, Dublett bei off resonance]

18.9, 15.6, 14.1, 13.0, 10.2, 9.5, 8.7 [(16) bis (22), Methyl, Quartetts bei off resonance]

IR (KBr): 1730 cm^{-1} (Ester-C=O)

1595 cm^{-1} (C=C-Valenz)

1430 cm^{-1}

1240 cm^{-1}

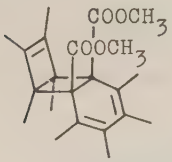
UV (Cyclohexan): λ_{max} = 237 nm, ε = 12 000

Massenspektrum: m/e = 358 (Elektronenstoßionisation)

$C_{22}H_{30}O_4$ (358.2)

Ein hochaufgelöstes Massenspektrum mit Peak-Matching bestätigte eindeutig die Summenformel mit M^+ bei m/e = 358.2135 (theor. 358.2144).

Synthese von 2.3.4.5.7.8.9.10-Octamethyl-tricyclo[4.4.0.$o^{2.5}$]-decatrien-(3.7.9)-dicarbonsäure-(1.6)-dimethylester (30)



30

Die Darstellung von 30 erfolgte mit Diazomethan nach üblichem Verfahren: 200 mg (0.64 mMol) Anhydrid 22 wurden in wenig Methanol gelöst und mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach vier Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittelgemisch abgezogen, in Ether aufgenommen und von polymeren Nebenprodukten abfiltriert. Der gewünschte Diester (185 mg, 81 % d. Th.) ließ sich aus Ether oder Pentan umkristallisieren.

Farblose Kristalle, Schmp. 134-136° C, bei schnellem Aufheizen im abgeschmolzenen Röhrchen (Ether)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.55 (6 H, Singulett)
1.82 (6 H, Singulett)
1.69 (6 H, Singulett)
1.57 (6 H, Singulett)
0.83 (6 H, Singulett)

(Benzol-d_6): δ = 3.36 (6 H, Singulett)
2.00 (6 H, Singulett)
1.73 (12 H, Singulett)
1.02 (6 H, Singulett)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 173.5 [(1), (2), Ester]
143.0, 126.5, 121.4 [(3) bis (8), olefinisch]
61.4, 57.7 [(9) bis (12), quartär]
51.5 [(13), (14), Estermethyl, Quartetts bei off resonance]
19.5, 15.7, 11.8, 10.7 [(15) bis (22), Methyl, Quartetts bei off resonance]

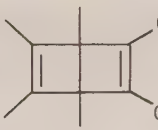
IR (KBr): 1735 cm^{-1} (Ester-C=O-Valenz)
1430 cm^{-1}
1225 cm^{-1}

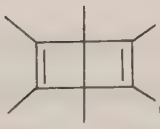
UV (Cyclohexan): λ_{max} = 284 nm, ε = 3570
λ_{max} = 246 nm, ε = 3820

$C_{22}H_{30}O_4$ (358.5) Ber. C 73.71 H 8.44
Gef. C 73.81 H 8.70

2.1.2 Synthesen mit Derivaten der Tetramethyldewarphthalsäure

Darstellung der 1.4.5.6-Tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(2.3) (77) und des analogen Diesters 76

77 

76 

Die Synthese von 77 erfolgte nach der angegebenen Literaturvorschrift [31b] durch Reaktion von 26 g (0.18 Mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester 36 mit dem Tetramethylcyclobutadien-$AlCl_3$-Komplex, dargestellt aus 20 g (0.37 Mol) Butin-(2) und 25 g (0.19 Mol)

$AlCl_3$. Die Literaturausbeute ließ sich noch dadurch verbessern, daß die Reaktionstemperatur nicht bei 0° C, sondern bei -5° bis -10° C gehalten wurde. Der Diester 76 wurde zwar nicht isoliert, sondern unmittelbar zur Darstellung von 77 weiter umgesetzt. Erhalten wurden 22.5 g (56 % d. Th., Lit. [31b]: 27 %) Dicarbonsäure 77. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton war die erhaltene Dicarbonsäure farblos.

Nach einer anderen Methode ließ sich Diester 76 ebenfalls darstellen: 1 g (7.05 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester 36 wurde mit 8 g (21.5 mMol) Tetramethylcyclobutendijodid 24 und 25 g Hg in 50 ml abs. Ether drei Tage (unter trockener N_2-Atmosphäre) geschüttelt. Die vom Quecksilberjodid grün gefärbte Suspension wurde anschließend über fünf Faltenfilter filtriert. Der Rückstand wurde mit Ether ausgewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Das dunkelbraune viskose Rohprodukt ließ sich durch Säulenchromatographie (190 g SiO_2, Ether/Petrolether = 1:2) reinigen. Neben polymeren Nebenprodukten wurden der ölige Diester 76 und kristalliner Tetramethylphthalsäuredimethylester erhalten. Die Ausbeute an gewünschtem Addukt 76 (560 mg, 32 % d. Th.) war nach dieser Methode wesentlich geringer, weil ein Teil des gebildeten Additionsproduktes (evtl. HgJ_2-Katalyse) zum Aromaten abreagierte.

Thermische Isomerisierungen von 76 und 77

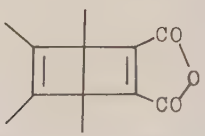
Die beiden Dewarbenzol-Derivate ließen sich thermisch glatt in die entsprechenden Aromaten überführen. Während der Ester sich bei Raumtemperatur als relativ stabil erwies, war die

Säure nach viertägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur schon teilweise in Tetramethylphthalsäure übergegangen.

Versuche zur Addition von Tetramethylcyclobutadien an den Diester 76

Bei der Dijodid-Addition war Tetramethylcyclobutadien in großem Überschuß erzeugt worden, um eine nochmalige Addition an den Dewarphthalsäureester zu erzwingen. Eine weitere Umsetzung zum Addukt 63 fand jedoch nicht statt, wie die chromatographische Auftrennung des Produktgemisches bewies. In einem weiteren Ansatz wurde versucht, 76 mit dem $AlCl_3$-Komplex zum gewünschten Additionsprodukt 63 umzusetzen. Durchführung und Aufarbeitung erfolgten wie bei der Darstellung von 47. Ein Ansatz mit 740 mg Diester lieferte 985 mg Rohprodukt, das allerdings nicht das gewünschte 63 enthielt, sondern im wesentlichen nur Ausgangsdiester 76.

Darstellung des 1.4.5.6- Tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrids (78)



78

Die Dicarbonsäure 77 ließ sich mit überschüssigem Thionylchlorid nicht ohne Probleme anhydridisieren, weil die entstehenden Säurechloride offensichtlich anderweitig abreagierten. Auch Acetanhydrid erwies sich als ungeeignet, zum einen weil außer dem gewünschten noch ein gemischtes Anhydrid entstand, so daß wiederum erst eine Trennung des Gemisches notwendig war. Zum anderen wurde

auch eine durch entstehende Säure katalytisch beschleunigte Aromatisierung beobachtet.

Die präparativ einfachste Synthese gelang mit Ethinylethylether. 1 g (4.5 mMol) Dicarbonsäure 77 wurde mit 8.57 mMol Ethinylethylether (1 g einer 60 %-igen Hexanlösung) etwa 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein schwarzes Öl zurück, dessen NMR-Spektrum zwei verbreiterte Singuletts zeigte. Zur weiteren Aufarbeitung wurde zunächst über SiO_2 filtriert, das durch zweitägiges Stehenlassen an der Luft desaktiviert worden war. Diese Vorreinigung wurde mehrfach wiederholt. Das nach dreimaligem Filtrieren nur noch leicht gelblich gefärbte Produktgemisch (560 mg) bestand aus farblosen Kristallen mit wenig schwarzbraunem Öl. Es wurde in Methylenchlorid aufgenommen und zwei Tage bei -30° C stehen gelassen. Die auskristallisierten farblosen Nadeln waren reines Tetramethylphthalsäureanhydrid 46. Erneutes Einengen und Ausfrieren lieferte ein Gemisch von 46 und 78. Die Mutterlauge enthielt letztlich nur noch verunreinigtes 78, das durch erneutes Ausfrieren in Form farbloser Kristalle anfiel (70 mg, 7.6 % d. Th.).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.63 (6 H, Singulett)
1.30 (6 H, Singulett)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 156 [(1), (2), Anhydrid]
150 [(3), (4), olefinisch]
141 [(5), (6), olefinisch]
56 [(7), (8), quartär]
10.0, 8.7 [(9) bis (12), Methyl]

Das ^{13}C-NMR-Spektrum bewies, daß die erhaltenen Kristalle nicht reines 78, sondern ein bi- oder trimolekulares Anhydrid waren. Denn nur die Methyl-C-Atome zeigten scharfe Signale, während die anderen Signale als Multipletts auftraten.

IR (KBr): 1755 cm^{-1}
1730 cm^{-1} (Anhydrid-C=O-Valenz)
1615 cm^{-1} (C=C-Valenz)
1435 cm^{-1}
1125 cm^{-1}

($CHCl_3$): 1830 cm^{-1}
1750 cm^{-1}
1615 cm^{-1}
1435 cm^{-1}
1130 cm^{-1}

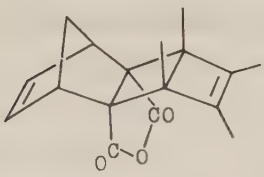
UV (Cyclohexan): λ_{max} = 270 nm, ε = 2980
λ_{max} = 230 nm, ε = 5670

Massenspektrum: $(M^+ + 1)$-Peak bei m/e = 205
(Elektronenstoßionisation)

Thermolyse des bicyclischen Anhydrids 78

Die Thermolyse von 78 wurde im NMR-Rohr ($CDCl_3$) bei 70° C durchgeführt. Ein Vergleich der Spektren vor und nach der zweistündigen Thermolyse zeigte, daß eine vollständige Isomerisierung von 78 zu 46 eingetreten war.

Darstellung von 6.7.8.9-Tetramethyl-bicyclo[6.2.1.$o^{5.10}o^{6.9}$]-undecadien-(2.7)-dicarbonsäure-(5.10)-anhydrid (79)



79

40 mg (0.2 mMol) Anhydrid 78 wurden in wenig Ether gelöst und mit überschüssigem frisch destillierten Cyclopentadien versetzt. Bei +5° C wurde drei Tage gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde ein gut kristallisierendes Rohprodukt erhalten, das nur wenig (5 %, aus den Integralen des Spektrums ermittelt) Tetramethylphthalsäureanhydrid enthielt. Wenn man die gleiche Reaktion bei Raumtemperatur durchführte, isomerisierten mehr als 50 % zum Aromaten. Das Diels-Alder-Addukt konnte mit Pentan aus dem Gemisch beider Anhydride herausgelöst werden. Nach Umkristallisieren aus Petrolether wurde 79 in Form farbloser kristalliner Nadeln erhalten.

Farblose Kristalle, Schmp. 168-169° C (Petrolether)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.4-6.3 (2 H, Multiplett)
3.2-3.05 (2 H, Multiplett)
2.1-2.0 (2 H, Multiplett)
1.59 (6 H, Singulett)
1.17 (6 H, Singulett)

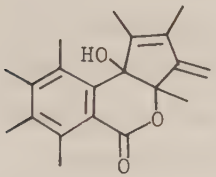
IR (KBr): 1845 cm^{-1}
1835 cm^{-1}
1760 cm^{-1} (Anhydrid-C=O)
1220 cm^{-1}

Massenspektrum:

Elektronenstoßionisation: m/e = 66 (Cyclopentadien)
m/e = 205 (M + 1)-Peak von 46

Felddesorption: m/e = 66 (Cyclopentadien)
m/e = 204 (Molpeak von 46)
m/e = 205 (M + 1)-Peak von 46

Versuch zur Addition von Tetramethylcyclobutadien an Anhydrid 78



80

560 mg (2.75 mMol) Anhydrid 78 wurden in 5 ml Methylenchlorid vorgelegt. Bei -10° C wurde der aus 735 mg (5.5 mMol) $AlCl_3$ und 0.92 ml (11.5 mMol) Butin-(2) dargestellte Komplex, gelöst in 5 ml CH_2Cl_2, zugetropft. Die weitere Durchführung und Aufarbeitung erfolgte wie bei der Synthese von 47. Das teilweise kristalline, ölige Rohprodukt (1.28 g) wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (150 g SiO_2, Ether/Petrolether = 1:9).

In vier Fraktionen wurden 500 mg eines hellbraunen öligen Produktes erhalten, dessen IR-Spektrum Anhydridbanden erkennen ließ. Beim Behandeln mit reinem Pentan blieb Tetramethylphthalsäureanhydrid als kristalliner Feststoff zurück. Bei der anschließenden DC-Trennung (0.7 mm Schichtdicke SiO_2, reiner Petrolether als Laufmittel) färbte sich die wandernde Substanzzone spontan violett. Die aus den beiden DC-Fraktionen isolierten, nicht weiter zu definierenden Substanzgemische

zeigten eine Zersetzung der Substanz an.
Die folgenden Fraktionen der Säulenchromatographie enthielten keine Substanz mehr. Mit Ether/Methylenchlorid konnten jedoch noch 110 mg (12.8 % d. Th.) eines kristallinen Produktes eluiert werden. Eine DC-Auftrennung (Ether/Petrolether = 3:1) ergab fünf verschiedene Zonen. Als eindeutig definierbare Substanzen konnten 46 und das Additionsprodukt 80 isoliert werden. Zur weiteren Reinigung wurde das Lacton nochmals über DC-Fertigplatten (WOELM) geschickt (Ether/Petrolether = 3:1). Umkristallisieren aus Ether führte schließlich zum sauberen Produkt. Das Einschiebungsprodukt 80 konnte auch auf andere Weise dargestellt werden: die direkte Umsetzung von Tetramethylphthalsäureanhydrid 46 mit dem $AlCl_3$-Komplex führte zur glatten Bildung von 80. Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgten in der schon mehrfach beschriebenen Weise mit einem zweifach molaren Überschuß des Komplexes. Nach der anschließenden Säulenchromatographie (190 g SiO_2, Ether/Petrolether = 1:9 bis reiner Ether) fand sich außer 46 und Hexamethylbenzol das gewünschte 80.

Farblose Kristalle, Schmp. 153-155° C (Ether)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4.99 (1 H, Singulett)
4.95 (1 H, Singulett)
2.50 (6 H, Singulett)
2.23 (6 H, Singulett)
1.79 (3 H, Singulett)
1.68 (3 H, Singulett)
1.39 (3 H, Singulett)

(Benzol-d_6): δ = 5.01 (1 H, Singulett)
4.77 (1 H, Singulett)
4.1-2.8 (1 H, Multiplett)
2.43 (3 H, Singulett)
2.32 (3 H, Singulett)
1.73 (3 H, Singulett)
1.65 (3 H, Singulett)
1.40 (3 H, Singulett)
1.22 (3 H, Singulett)
1.08 (3 H, Singulett)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 164.2 [(1), Lacton]
152.9 [(2), olefinisch]
142.6, 140.0, 137.4, 136.6, 135.9, 135.3,
133.8, 121.3 [(3) bis (10), olefinisch]
106.0 [(11), Methylen, Triplett bei
off resonance]
90.8 [(12), Hydroxyl-C]
80.3 [(13), quartär]
19.3, 18.8, 17.9, 17.4, 16.7, 10.8, 10.2
[(14) bis (20), Methyl-C, Quartetts
bei off resonance]

IR (KBr): 3600-3200 cm^{-1} (O-H-Valenz)
1685 cm^{-1} (Lacton-C=O)
1555 cm^{-1} (C=C-Valenz)
1300 cm^{-1}

UV (Ethanol): λ_{max} = 305 nm, ε = 1940
λ_{max} = 260 nm, ε = 6440
λ_{max} = 235 nm, ε = 15230

Massenspektrum: m/e = 312 (Elektronenstoßionisation)

$C_{20}H_{24}O_3$ (312.2)

Ein hochaufgelöstes Massenspektrum mit Peak-Matching bestätigte eindeutig die Summenformel mit M^+ bei m/e = 312.1726 (theoret. 312.1725).

Eine andere Möglichkeit Tetramethylcyclobutadien zu addieren, besteht in der Reaktion von Dijodid 24 und Anhydrid 78 in Anwesenheit von Quecksilber. Wie jedoch der Versuch mit dem im Vergleich zum Anhydrid 78 wesentlich stabileren Diester 76 zeigte, tritt sehr leicht eine HgJ_2-katalysierte Aromatisierung des Dewarbenzol-Gerüstes ein. Damit war ein Versuch, das noch instabilere Anhydrid 78 in Gegenwart von Quecksilber als Dienophil einzusetzen, von vornherein aussichtslos.

2.2.2 Weg über Dibenzoyl-Verbindungen

Versuch zur Addition von Tetramethyl-cyclobutadien an cis-Dibenzoyl-buten-(2) (87)

Wie bereits gezeigt werden konnte [40b], läßt sich weder über das Dijodid 24 mit Hg noch über das Dichlorid 31 mit Lithium-Amalgam Tetramethylcyclobutadien an 87 addieren. Im ersten Fall fand eine metallorganische Reaktion zu einem Furan-Derivat statt, im zweiten Fall isolierte man lediglich LOUISschen Kohlenwasserstoff.

Additionsversuch mit dem $AlCl_3$-Komplex:

Durchführung und Aufarbeitung erfolgten wie bei der Darstellung von 47. Der Komplex wurde dargestellt aus 0.63 ml (7.96 mMol) Butin-(2) und 0.513 g (3.9 mMol) $AlCl_3$, von 87 wurde 1 g (3.79 mMol) eingesetzt. Aus dem braunen öligen Rohprodukt wurden durch Säulenchromatographie (180 g SiO_2) mit Ether/Petrolether = 1:9 insgesamt sechs Fraktionen erhalten. Außer der Ausgangs-Dibenzoylverbindung konnte eine neue Substanz isoliert werden. Eine zweimalige DC-Trennung lieferte in der Hauptfraktion eine fast reine kristalline Substanz, deren NMR-Spektrum sich mit der Struktur eines Oxa-Cope-Umlagerungsproduktes vereinbaren ließ. Eine weitere Untersuchung des Produktes wurde wegen der zur Verfügung stehenden geringen Menge (10 mg, 0.7 % d. Th.) nicht durchgeführt, zumal ein Zugang zu 83 dadurch nicht möglich war.

Versuche zur Addition von Tetramethyl-α-pyron an cis-Dibenzoyl-buten-(2) (87)

Es wurde versucht, eine Addition in Art einer Diels-Alder-Reaktion zu erreichen. Dazu wurden 50 mg (0.33 mMol) α-Pyron 94 und 80 mg (0.3 mMol) 87 zusammen mit CCl_4 bzw. o-Dichlorbenzol in ein NMR-Rohr gefüllt und bei verschiedenen Temperaturen erhitzt.

Die Thermolyse sowohl bei 60° C (in CCl_4, 15 Stunden) als auch bei 150° C (in o-Dichlorbenzol, insgesamt 65 Stunden) war erfolglos. Es wurde lediglich Zerfall des thermisch instabilen 87 beobachtet.

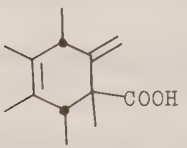
Versuch zur Additon von Maleinsäureanhydrid an Tetramethyl-α-pyron (94)

50 mg (0.33 mMol) α-Pyron wurden mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid in o-Dichlorbenzol (im NMR-Rohr) thermolysiert. Nach kurzer Zeit bei 150° C trat Gasentwicklung auf, und die Reaktionsmischung färbte sich schwarz. Nach 45 Minuten, 24 Stunden und 48 Stunden wurden NMR-Spektren aufgenommen, die bewiesen, daß Tetramethylphthalsäureanhydrid entstanden war. Damit war klar, daß tatsächlich eine Addition stattgefunden hatte zu 97, das durch Dehydrierung in den Aromaten 46 übergegangen war.

Damit war gezeigt, daß das α-Pyron zwar als Dienkomponente in Diels-Alder-Reaktionen fungieren kann, jedoch für das reaktionsträgere 87 kein geeigneter Partner mehr ist.

2.2.3 Weg über Dihydro-Derivate

Bildung der Methylencarbonsäure 102



102

3.0 g Anhydrid 101 (12.7 mMol) und ein dreifacher Überschuß Phenyllithium (38.1 mMol) wurden in 120 ml abs. Ether zwei Tage unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die entstandene gelbliche Suspension auf Wasser gegeben, die Etherphase abgetrennt und die wäßrige Phase nochmals ausgeethert. Dann wurde die wäßrige Phase bis pH 5 angesäuert und zwei Mal ausgeethert. Die vereinigten Etherextrakte wurden nach dem Trocknen über $CaCl_2$ an SiO_2

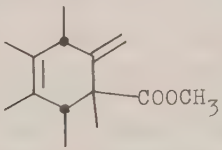
mit Petrolether/Ether = 9:2 chromatographiert. Die NMR-Spektren der Fraktionen 2 bis 5 zeigten, daß eine definierte Substanz vorlag; erhalten wurden 50 mg (1.9 % d. Th.) der farblosen, öligen Säure 102.

NMR (CCl_4): δ = 5.20 (1 H, Dublett, J = 2 Hz)
5.05 (1 H, Dublett, J = 2 Hz)
2.70 (1 H, Quartett, J = 7 Hz)
2.00 (1 H, Quartett, J = 7 Hz)
1.75 (6 H, Singulett)
1.40 (6 H, Singulett)
1.10 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)
1.05 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)

IR (CCl_4): 3300 bis 2500 cm^{-1} (COO-H)
1700 cm^{-1} (Säure-C=O-Valenz)

$C_{13}H_{20}O_2$ (208.3)

Bildung des Diesters 105

105 

Zur Veresterung wurden 30 mg der Säure 102 in Ether gelöst und mit einem Überschuß etherischer Diazomethanlösung bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Nach Abziehen des Ethers blieben 25 mg Methylenester 105 zurück (78 % d. Th.).

Farblose Kristalle

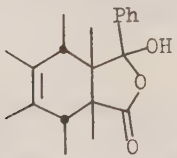
NMR (CCl_4): δ = 5.05 (1 H, Dublett, J = 2 Hz)
4.95 (1 H, Dublett, J = 2 Hz)
3.60 (3 H, Singulett)
2.70 (1 H, Quartett, J = 7 Hz)
2.10 (1 H, Quartett, J = 7 Hz)
1.65 (6 H, Singulett)
1.30 (3 H, Singulett)
1.20 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)
0.95 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)

IR (CCl_4): 1735 cm^{-1} (Ester-C=O-Valenz)

Massenspektrum: m/e = 221 (M^+ - 1), Elektronenstoßionisation

$C_{14}H_{20}O_2$ (222.3)

Darstellung der Pseudosäure 104



104

2.00 g des Anhydrids 101 (8.48 mMol) wurden in 100 ml abs. Ether gelöst und unter Rühren mit einem 1,2-fachen Überschuß (10.2 mMol) Phenyllithium versetzt. Anschließend wurde 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. (Die Aufarbeitung ist bereits bei der Bildung der Methylencarbonsäure beschrieben worden.) Nach dem Abziehen des Ethers blieb ein öliges Produktgemisch zurück. Mit CCl_4 fiel daraus ein farbloser Feststoff aus, die überstehende Lösung war gelb-bräunlich. Dieser Rückstand war, wie das NMR-Spektrum

zeigte, ein Gemisch von Ausgangsprodukt 101, Dicarbonsäure 100 und einer phenylierten Substanz; das IR-Spektrum des Gemisches deutete außerdem auf ein Lacton hin. Die Trennung des Produktgemisches gelang durch Chromatographie an SiO_2 mit Ether/Petrolether = 1:2. Aus der ersten Fraktion, gelöst in Chloroform, kristallisierte über Nacht eine Substanz aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ether/Petrolether wurden 630 mg (24 % d. Th.) Pseudosäure 104 erhalten.

Farblose Kristalle, Schmp. 159-164° C

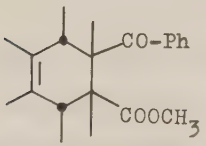
NMR ($CDCl_3$): δ = 7.20-7.80 (5 H, Multiplett)
3.40 (1 H, Singulett)
2.20-1.75 (2 H, breites Multiplett)
1.75-1.20 (18 H, mehrere Singuletts)

IR ($CHCl_3$): 3500-3100 cm^{-1} (O-H-Valenz)
1765 cm^{-1} (Lacton-C=O-Valenz)

$C_{20}H_{26}O_3$ (314.4)

Im NMR-Spektrum der umkristallisierten Pseudosäure 104 erschien im Bereich von δ = 0.2-1.2 ein flaches, breites Multiplett, das auch nach mehrfacher Reinigung der Säure nicht verschwand. Da das Salz der Säure dieses Multiplett nicht zeigte, erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß die Säure selbst mit einem Isomeren im Gleichgewicht steht, welches das Multiplett verursacht.

Darstellung des Benzoylesters 106



106

Zur Veresterung wurde die Pseudosäure 104 mit einem Überschuß etherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde der Ether abgezogen; die Veresterung war nahezu quantitativ. Das ölige Rohprodukt ließ sich sowohl durch Chromatographie an SiO_2 mit Ether/Petrolether = 1:1 als auch durch Kugelofendestillation bei 100° C/0,03 Torr reinigen. In beiden Fällen wurde ein farbloses Öl erhalten.

NMR (CCl_4): δ = 7.7-7.1 (5 H, Multiplett)
3.65 (3 H, Singulett)
2.45 (1 H, Quartett, J = 7 Hz)
2.00 (1 H, Quartett, J = 7 Hz)
1.75 (3 H, Singulett)
1.65 (3 H, Singulett)
1.20 (3 H, Singulett)
1.10 (3 H, Singulett)
1.10 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)
0.95 (3 H, Dublett, J = 7 Hz)

IR (CCl_4): 1730 cm^{-1} (Ester-C=O-Valenz)
1680, 1595, 1575 cm^{-1} (Benzoylbanden)

$C_{21}H_{28}O_3$ (328.4)

3. Reaktionen des Anhydrids 22

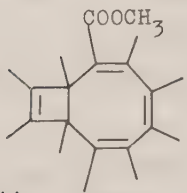
3.2 Photochemische und thermische Spaltung von Anhydrid 22

Die photochemische, bei Raumtemperatur durchgeführte, Spaltung von 22 in das Cyclobutadienfragment 13 bzw. dessen Dimeres und das Phthalsäureanhydrid 46 ist bereits beschrieben worden [28].

Daß auch eine thermische Fragmentierung möglich ist, war nicht überraschend. Erstaunlich war allerdings, daß 22 schon bei Raumtemperatur nach 2 Tagen zu etwa 12 % in die erwähnten Bruchstücke zerfallen war. Nach weiteren 2 Tagen kristallisierten aus der $CDCl_3$-Lösung farblose Kristalle des Tetramethylphthalsäureanhydrids aus.
Die Thermolyse bei 90° C führte zu einer weiteren Verbindung, der nach den erhaltenen Daten die bereits in 2.1.2 diskutierte Struktur 80 zukommt. 80 entsteht durch eine Einschiebungsreaktion von 13 in das Anhydrid 46.

4. Reaktionen des Diesters 30

4.2 Thermolyse von 30 bei 80° C; Darstellung von 1.3.4.5.6.8.9.10-Octamethyl-bicyclo[6.2.0]decatetraen-(2.4.6.9)-dicarbonsäure-(2.7)-dimethylester (114)



114

100 mg (0.28 mMol) des tricyclischen Esters wurden 20 Stunden in siedendem Benzol thermolysiert. Das NMR-Spektrum des Thermolysegemisches zeigte die Signale zweier Substanzen: Neben

unverändertem 30 waren die Peaks einer neuen Verbindung zu erkennen (ungefähres Verhältnis 1:1). Nebenprodukte waren nicht entstanden. Eine Fortsetzung der Thermolyse brachte keine Veränderung der Produktverteilung. Beide Substanzen ließen sich durch Säulen- oder Dünnschichtchromatographie mit Ether/Petrolether = 1:2 leicht trennen.
Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisierte die neue bicyclische Verbindung 114 in Form von Rosetten an der Kolbenwand aus. Mit Petrolether bei -30° C konnten große farblose Kristalle erhalten werden: 40 mg (40 % d. Th.).

Farblose Kristalle, Schmp. 110-111° C bei schnellem Aufheizen im abgeschmolzenen Röhrchen (Petrolether)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.70 (6 H, Singulett)
1.80 (6 H, Singulett)
1.63 (6 H, Singulett)
1.42 (6 H, Singulett)
1.13 (6 H, Singulett)

(Benzol-d_6): δ = 3.43 (6 H, Singulett)
1.68 (6 H, Singulett)
1.57 (12 H, Singulett)
1.26 (6 H, Singulett)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 170.8 [(1), (2), Ester]
139.9, 136.4, 135.4, 131.0 [(3) bis (10), olefinisch]
56.2 [(11), (12), quartär]
51.0 [(13), (14), Ester-Methyl-C, Quartett bei off resonance]

20.6, 18.7, 16.2, 8.9 [(15) bis (22), Methyl, Quartetts bei off resonance]

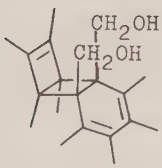
IR (KBr): 1715 cm^{-1} (Ester-C=O-Valenz)
1630 cm^{-1} (C=C-Valenz)
1435 cm^{-1}

UV (Cyclohexan): λ_{max} = 240 nm, ε = 4190

Massenspektrum: m/e = 358 (Elektronenstoßionisation)

$C_{22}H_{30}O_4$ (358.2) Ber. C 73.71 H 8.44
Gef. C 73.57 H 8.78

Synthese von 2.3.4.5.7.8.9.10-Octamethyl-1.6-dihydroxymethyl-tricyclo[4.4.0.$0^{2.5}$]decatrien-(3.7.9) (115) durch Reduktion des Diesters 30



115

Zu einer Suspension von 3.5 mg (0.092 mMol) $LiAlH_4$ und 5 ml Ether wurden 30 mg (0.084 mMol) Diester 30, gelöst in 5 ml Ether, zugetropft, dann wurde bei Raumtemperatur vier Tage gerührt. Zur Aufarbeitung wurde unter Kühlung vorsichtig Wasser zugegeben. Nach Trennung der beiden Phasen wurde die wäßrige Phase noch zwei Mal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden die erhaltenen Kristalle aus Ether oder Essigester umkristallisiert: ca. 15 mg (59 % d. Th.).

Farblose Kristalle, Schmp. 196-197° C (Essigester)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.84 (4 H, Singulett)
1.82 (6 H, Singulett)
1.68 (6 H, Singulett)
1.56 (6 H, Singulett)
0.80 (6 H, Singulett)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 142.5, 129.0, 123.3 [(1) bis (6), olefinisch]
64.8, 55.9 [(7) bis (10), quartär]
52.3 [(11), (12), Hydroxymethyl]
17.4, 16.3, 11.6, 11.4 [(13) bis (20), Methyl]

IR (KBr): 3600 bis 3050 cm^{-1} (O-H-Valenz)
1500 cm^{-1}
1435 cm^{-1}
1040 cm^{-1}

UV (Ethanol): λ_{max} = 280 nm, ε = 3070
λ_{max} = 220 nm, ε = 6580

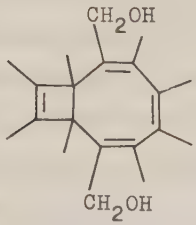
Massenspektrum: m/e = 108 (Tetramethyl-cyclobutadien-Fragment, Elektronenstoßionisation),
Molekülpeak bei m/e = 302 (Feldionisation)

$C_{20}H_{30}O_2 \cdot 1/2\ H_2O$ Ber. C 77.12 H 10.03
Gef. C 77.65 H 10.32

$C_{20}H_{30}O_2 \cdot 1/3\ H_2O$ Ber. C 77.87 H 10.02

Versuche zur Darstellung von 1.3.4.5.6.8.9.10-Octamethyl-2.7-dihydroxymethyl-bicyclo[6.2.0]decatetraen-(2.4.6.9) (116) durch Reduktion des Diesters 114

116



Zur Reduktion von α,β-ungesättigten Estern sind eine Reihe geeigneter Hydride bekannt. Für Reduktionsversuche mit dem Diester 114 wurden eingesetzt:

a) Di-iso-Butyl-Aluminiumhydrid (DIBAH), 20 %ige Lösung in Toluol;

b) $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$, 70 %ige Lösung in Benzol

a) 30 mg (0.204 mMol) Diester 114 wurden mit 43.5 mg (0.306 mMol) DIBAH analog einer von MASAMUNE [67] ausgearbeiteten Ketonreduktion umgesetzt. Der Diester wurde in 5 ml Benzol vorgelegt und mit 0.256 ml einer 20 %igen Toluol-Lösung von DIBAH, verdünnt mit 5 ml Benzol, tropfenweise versetzt. Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde unter Kühlen Wasser zugegeben und die isolierte wäßrige Phase zwei Mal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die erhaltenen NMR- und IR-Spektren bewiesen, daß eine teilweise Reduktion der Estergruppen stattgefunden hatte.

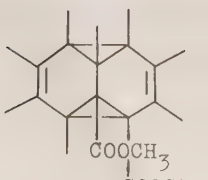
Auch eine Wiederholung des Versuches mit zwölftägigem Rühren bei Raumtemperatur brachte keine vollständige Reduktion.

b) 50 mg (0.14 mMol) Diester 114 wurden in 5 ml abs. Benzol vorgelegt und unter Kühlung und Rühren mit 0.87 mMol (250 mg einer 70 %igen Benzollösung, verdünnt mit weiteren 5 ml Benzol) $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ versetzt. Nach fünftägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde unter Eiskühlung vorsichtig hydrolysiert, wobei H_2-Entwicklung auftrat. Die abgetrennte wäßrige Phase wurde ohne Ansäuern unter Aussalzen mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit $MgSO_4$ und Abziehen des Lösungsmittels blieb ein farbloser kristalliner Feststoff zurück. Die erhaltenen 40 mg (95 % d. Th.) erwiesen sich als das tricyclische Diol 115.

Ein Vorversuch mit saurer Aufarbeitung führte zu einer unkontrollierten Umlagerung, möglicherweise unter Zerfall des Moleküls. Das NMR-Spektrum des leicht sublimierbaren Rohprodukts zeigte außer Verunreinigungen im wesentlichen nur ein Signal mit einer für aromatische Methylgruppen typischen Verschiebung.

4.3 Thermolyse von 30 bei 130° C

Darstellung von 1.2.3.4.5.8.9.10-Octamethyl-tetracyclo-[4.4.0.$0^{2.10}0^{5.7}$] decadien-(3.8)-dicarbonsäure -(6.7)-dimethylester (120)



120

Die Thermolyse wurde in Substanz durchgeführt. Nach fünf Minuten wurde abgebrochen und ein NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigte sich,

daß außer dem Bicyclus 114, Ausgangsester 30 und dem umgelagerten Diester 120 noch der aromatische Ester 119 entstanden war. Das letztgenannte Produkt erklärt sich aus einer Fragmentierung des tricyclischen Diesters in 119 und das entsprechende Cyclobutadien-Bruchstück, dessen Folgeprodukt bei der anschließenden Chromatographie auch gefunden wurde.

Das Thermolysegemisch wurde durch Säulenchromatographie (190 g SiO_2) mit Ether/Petrolether (1:2) in vier Hauptfraktionen aufgetrennt:

1. Fraktion: LOUISscher Kohlenwasserstoff 14
2. Fraktion: neuer Diester 120
3. Fraktion: Ausgangsdiester 30
4. Fraktion: Bicyclus 114, Tetramethylphthalsäureester 119

Die noch verunreinigte 2. Fraktion konnte durch Dünnschichtchromatographie (SiO_2, Ether/Petrolether = 1:10) weitgehend gereinigt werden. Erst mit desaktivierten SiO_2-DC-Platten ließ sich 120 in reiner Form isolieren.

Farbloses Öl, bei Raumtemperatur unbeständig

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 3.64 (3 H, Singulett)
3.59 (3 H, Singulett)
1.63 (3 H, Singulett)
1.59 (6 H, Singulett)
1.39 (3 H, Singulett)
1.21 (3 H, Singulett)
0.98 (3 H, Singulett)
0.95 (6 H, Singulett)

(Benzol-d_6): δ = 3.73 (3 H, Singulett)
3.66 (3 H, Singulett)
1.64 (9 H, Singulett)
1.41 (3 H, Singulett)
1.32 (3 H, Singulett)
1.01 (3 H, Singulett)
0.98 (6 H, Singulett)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 172.3, 171.3 [(1), (2), Ester]
142.3, 142.0, 136.4, 134.3 [(3) bis (6), olefinisch]
72.9, 62.4, 56.9, 56.4, 50.9, 50.6, 50.4, 45.8 [(7) bis (14), Ester-Methyl und quartär]
18.9, 14.9, 12.9, 12.6, 11.9, 11.8, 9.9, 9.0 [(15) bis (22), Methyl]

IR (CCl_4): 1730 cm^{-1} (Ester-C=O)
1430 cm^{-1}
1235 cm^{-1}

UV (Cyclohexan): λ_{max} = 238 nm, ε = 3060
λ_{max} = 275 nm, ε = 430

Massenspektrum: m/e = 358 (Elektronenstoßionisation)

$C_{22}H_{30}O_4$ (358.2)

Ein hochaufgelöstes Massenspektrum mit Peak-Matching bestätigte eindeutig die Summenformel mit M^+ bei m/e = 358.2143 (theor. 358.2144).

Aus dem tetracyclischen Diester 120 bildete sich sehr leicht ein strukturell nicht näher aufgeklärtes Folgeprodukt 121. Nicht nur die an aktiviertem SiO_2 durchgeführte Chromatographie von 120 führte zur Umwandlung in 121, sondern bereits das Stehenlassen einer $CHCl_3$-Lösung von 120 bei Raumtemperatur lieferte nach ca. 24 Stunden ein Gemisch von 120 und 121 (etwa 1:1).

Das farblose ölige Umwandlungsprodukt ließ sich bei 50-60° C (0.03 Torr) ohne weitere Zersetzung sublimieren.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.81-7.28 (4 H, Multiplett)
4.23 (2 H, Singulett)
4.14 (2 H, Singulett)
1.31, 1.29, 0.99, 0.87, 0.85 (insges. 22 H)

(Benzol-d_6) δ = 7.70-6.98 (4 H, Multiplett)
4.23 (2 H, Singulett)
4.14 (2 H, Singulett)
1.7-0.7 (insges. 22 H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 167.2 (Carbonyl, Singulett bei off resonance)
132.2 (olefinisch, Singulett bei off resonance)
130.5, 128.4 (olefinisch, Dubletts bei off resonance)
67.9 (Triplett bei off resonance)
38.7 (Dublett bei off resonance)
30.3, 28.9, 23.8, 23.0 (Tripletts bei off resonance)

14.0, 11.0 (Methyl-C, Quartetts bei off resonance)

IR (CCl_4): 1725 cm^{-1} (Lacton-C=O ?)
1600 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} (C=C-Valenz)
1460 cm^{-1}
1275 cm^{-1}

UV (Cyclohexan): λ_{max} = 222 nm, ε = 11800

Massenspektrum: Molekülpeak bei m/e = 358 (Felddesorption), charakteristisches Bruchstück bei m/e = 180 (Elektronenstoßionisation und Felddesorption)

$C_{22}H_{30}O_4$ (358.2) Ber. C 73.71 H 8.44
Gef. C 73.21 H 9.35

Der H-Wert wurde trotz mehrfacher Sublimation nicht wesentlich niedriger. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum konnte nicht aufgenommen werden, da die Substanz bei Elektronenstoßionisation keinen Molekülpeak zeigte.

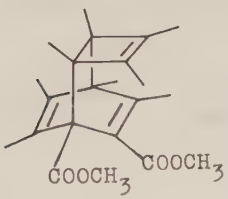
Zwischen den Diestern 30 und 114 besteht bei 80° C ein thermisches Gleichgewicht (vgl. 4.2), das sich sowohl aus der bicyclischen als auch aus der tricyclischen Form erreichen läßt. Das bei der Thermolyse von 30 beobachtete Produktgemisch (bei 130° C) von 119, 120, 14, 30 und 114 ließ sich ausgehend von 114 ebenfalls erhalten. Allerdings mußte 114, um zu einem ähnlichen Produktverhältnis zu führen, etwa 20 Minuten thermolysiert werden. Die chromatographische Auftrennung erfolgte wie bereits beschrieben und lieferte die erwarteten Substanzen.

Damit war sichergestellt, daß 120 nur aus dem Tricyclus 30

gebildet werden kann. Anders läßt sich die notwendige längere Thermolysezeit kaum erklären.

4.4 Umlagerungen an Al_2O_3 und mit $Ag^{\oplus}$-Ionen

Darstellung von 2.3.4.5.6.7.9.10-Octamethyl-tricyclo-[4.2.2.$o^{2.5}$] decatrien-(3.7.9)-dicarbonsäure-(1.8)-dimethylester (126)



126

Die Umlagerung des Diesters 30 zu 126 ließ sich sowohl mit Al_2O_3 als auch mit Silberionen erreichen.

Umlagerung von 30 an Al_2O_3:

60 mg (0.17 mMol) Diester 30 wurden mit 5 ml Al_2O_3 (neutral, Akt. stufe I, MERCK) unter trockener N_2-Atmosphäre mit soviel Lösungsmittel (Ether/Benzol = 1:10) versetzt, daß die feste Phase bedeckt war. Dann wurde etwa 10 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. (Eine Reaktionszeit von 2-3 Tagen erwies sich als zu kurz, da nur ein Teil von 30 isomerisierte). Nach Abtrennen des Aluminiumoxids und Abziehen des Lösungsmittels blieb ein kristalliner Feststoff zurück, der aus Ether oder Petrolether umkristallisiert werden konnte: 55 mg (90 % d. Th.).

Umlagerung von 30 mit Silberionen:

70 mg (0.19g mMol) Diester 30 wurden in Benzol gelöst und mit einer Spatelspitze $AgClO_4$ versetzt. Die Lösung färbte sich nach wenigen Minuten rot. Die NMR-spektroskopische Beobachtung zeigte, daß nach zwei Stunden bei Raumtemperatur der Ausgangsdiester vollständig verbraucht war. Das Reaktions-

gemisch wurde durch Dünnschichtchromatographie (SiO_2, Ether/Petrolether = 1:2) getrennt. Die drei Hauptfraktionen enthielten 126, das noch zu beschreibende 127 und Tetramethylphthalsäuredimethylester 119. Durch erneute DC-Reinigung (SiO_2, Ether/Petrolether = 1:10) und anschließendes Umkristallisieren aus Ether oder Petrolether konnte 126 sauber erhalten werden: 20 mg (28.5 % d. Th.). Auch in Aceton mit $AgBF_4$ konnte 30 zu 126 isomerisiert werden. Allerdings war hierbei die Ausbeute geringer und 127 konnte nicht gefunden werden.

Farblose Kristalle, Schmp. 117-119° C (Ether)

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 3.57 (6 H, Singulett)
1.85 (3 H, Singulett)
1.65 (6 H, Singulett)
1.42 (3 H, Singulett)
1.36 (3 H, Singulett)
1.23 (3 H, Singulett)
1.10 (3 H, Singulett)
0.78 (3 H, Singulett)

($CDCl_3$): δ = 3.62 (6 H, Singulett)
1.87 (3 H, Singulett)
1.66 (3 H, Singulett)
1.61 (3 H, Singulett)
1.46 (3 H, Singulett)
1.36 (3 H, Singulett)
1.25 (3 H, Singulett)
1.14 (3 H, Singulett)
0.79 (3 H, Singulett)

(Benzol-d_6): δ = 3.56 (3 H, Singulett)
3.51 (3 H, Singulett)
2.12 (3 H, Singulett)
2.00 (3 H, Singulett)
1.91 (3 H, Singulett)
1.62 (6 H, Singulett)
1.49 (3 H, Singulett)
1.25 (3 H, Singulett)
0.97 (3 H, Singulett)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 172.9, 168.6 [(1), (2), Ester]
152.8, 140.8, 138.9, 136.6, 132.8, 131.4 [(3) bis (8), olefinisch]
56.4, 54.2, 52.2, 50.9, 50.8 [(9) bis (14), Estermethyl und quartär]
16.7, 15.7, 15.5, 14.7, 13.9, 13.2, 9.9, 9.6 [(15) bis (22), Methyl]

IR (CCl_4): 1750 cm^{-1} (Ester-C=O-Valenz)
1720 cm^{-1} (Ester-C=O-Valenz, konjugiert)
1630 cm^{-1} (C=C-Valenz)
1430 cm^{-1}
1245 cm^{-1}

UV (Cyclohexan): λ_{max} = 241 nm, ε = 2030
λ_{max} = 223 nm, ε = 3300

Massenspektrum: m/e = 358 (Elektronenstoßionisation)

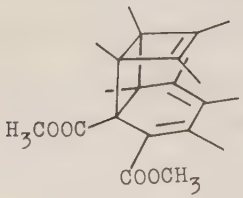
$C_{22}H_{30}O_4$ (358.2)

Ein hochaufgelöstes Massenspektrum mit

Peak-Matching bestätigte eindeutig die Summenformel mit M^+ bei m/e = 358.2131 (theor. 358.2144).

Der Versuch, 30 auch an SiO_2 umzulagern, führte nicht zum Erfolg. Nach 10-tägigem Stehen bei Raumtemperatur über Benzol/Ether (10:1) wurde nur unveränderter Diester 30 zurückgewonnen.

Darstellung von 2.3.4.5.6.7.8.9-Octamethyl-tricyclo-[4.4.0.$o^{2.5}$] decatrien-(3.7.9)-dicarbonsäure-(1.10)-dimethylester (127)



127

Bei der $Ag^{\oplus}$-katalysierten Darstellung von 126 wurden 20 mg, 28 % d. Th. bezogen auf 30, des tricyclischen Diesters 127 erhalten, der, wie ein Kontrollversuch zeigte, als Katalyseprodukt von 126 anzusehen ist.

50 mg (0.14 mMol) 126 wurden in $CDCl_3$ gelöst und mit einer Spatelspitze $AgBF_4$ versetzt. Nach drei Stunden bei Raumtemperatur war keine Veränderung des NMR-Spektrums zu erkennen. Erst Erwärmen auf etwa 60° C beschleunigte die Umwandlung derart, daß 126 schon nach 25 Minuten verbraucht war. Das Katalysegemisch wurde über DC-Fertigplatten (SiO_2, WOELM) mit Ether/Petrolether = 1:2 getrennt. In der Hauptfraktion wurden 30 mg (60 % d. Th.) 127 isoliert.

Farblose Nadeln, Schmp. 138-139° C (Ether)

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 3.60 (3 H, Singulett)
3.55 (3 H, Singulett)
1.91 (3 H, Singulett)
1.43 (9 H, Singulett)
1.35 (3 H, Singulett)
0.95 (3 H, Singulett)
0.88 (3 H, Singulett)
0.80 (3 H, Singulett)

($CDCl_3$): δ = 3.62 (6 H, Singulett)
2.01 (3 H, Singulett)
1.55 (12H, Singulett)
1.07 (3 H, Singulett)
0.97 (3 H, Singulett)
0.95 (3 H, Singulett)

(Benzol-d_6): δ = 3.46 (3 H, Singulett)
3.37 (3 H, Singulett)
2.05 (3 H, Singulett)
1.87 (3 H, Singulett)
1.51 (3 H, Singulett)
1.45 (3 H, Singulett)
1.40 (3 H, Singulett)
1.14 (3 H, Singulett)
1.01 (6 H, Singulett)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 174.2, 166.0 [(1), (2), Ester]
161.1, 140.4, 137.6, 132.8, 130.8, 128.0
[(3) bis (8), olefinisch]
78.1, 68.4, 67.2, 64.2, 51.2, 50.8
[(9) bis (14), Estermethyl und quartär]

19.2, 18.5, 16.2, 15.4, 13.1, 12.8, 12.7, 12.3, [(15) bis (22), Methyl]

IR ($CHCl_3$): 1725 cm^{-1} (Ester-C=O)
1710 cm^{-1} (Ester-C=O, konjugiert)
1430-1450 cm^{-1}

UV (Cyclohexan): λ_{max} = 310 nm, ε = 800
λ_{max} = 243 nm, ε = 4710
λ_{max} = 230 nm, ε = 9430

Massenspektrum: m/e = 358 (Elektronenstoßionisation)

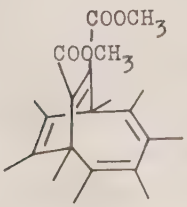
$C_{22}H_{30}O_4$ (358.2)

Ein hochaufgelöstes Massenspektrum mit Peak-Matching bestätigte eindeutig die Summenformel mit M^+ bei m/e = 358.2148 (theor. 358.2144).

4.5 Photolysen

Wie bereits gezeigt werden konnte [28], erleidet 30 sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Tieftemperatur-Belichtung eine glatte Spaltung in Tetramethylcyclobutadien und den aromatischen Diester 119.

Belichtung des bicyclischen Esters 114



130

Diester 114 wurde in Ether/Rigisolve (1:1) bei -196° C in einer Quarz-Küvette mit Spirallampen (254 nm, Vycor-Filter) belichtet. Die UV-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte

das Entstehen zweier Maxima bei λ_{max} = 279 nm und λ_{max} = 289 nm, die der Absorption von Tetramethylphthalsäuredimethylester entsprechen, wie eine authentische Probe bei -196° C bewies. Damit war auch für 114 eine glatte Fragmentierung nachgewiesen.

Diese Reaktion ließ sich auch NMR-spektroskopisch verfolgen. Die Belichtung (254 nm, Vycor-Filter) bei -70° C (2 1/2 Stunden) in Methylenchlorid und die anschließend aufgenommenen NMR-Spektren des Photolysats bei verschiedenen Temperaturen (-70° C, -50° C, -40° C, -30° C, -20° C, -10° C, 0° C, + 10° C, Raumtemperatur) bewiesen ebenfalls die glatte Spaltung von 114.

Eine Photolyse bei -30° C (Methylcyclohexan-d_{14}) führte ebenso zur Fragmentierung des Moleküls, wogegen erst die Belichtung bei 0° C das valenzisomere 130 im Photolysat erkennen ließ. Bei Raumtemperatur wurde die Bildung von 130 schließlich zur Hauptreaktion. Je nach Konzentration war die Umsetzung bei Raumtemperatur (Quarz-NMR-Rohr, Methylcyclohexan-d_{14}, 254 nm, Vycor-Filter) nach 2 bis 4 Stunden beendet.

Das Photolysegemisch wurde über DC-Platten (SiO_2) mit Ether/Petrolether (1:3) aufgetrennt. Außer Ausgangsdiester 114 und wenig Tetramethylphthalsäuredimethylester 119 wurde ein neues Valenzisomeres 130 isoliert, das als farbloses Öl anfiel, nach nochmaliger DC-Reinigung und längerem Stehen bei -30° C jedoch auskristallisierte.

Farblose Kristalle, Schmp. 47-49° C (Petrolether)

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 3.49 (6 H, Singulett)
1.71 (18 H, Singulett)
1.09 (6 H, Singulett)

(Benzol-d_6): δ = 3.30 (6 H, Singulett)
1.80 (12 H, Singulett)
1.58 (6 H, Singulett)
1.27 (6 H, Singulett)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 170.4 [(1), (2), Ester]
135.2, 133.4, 131.4, 128.0 [(3) bis (10), olefinisch]
50.6, 46.2 [(11) bis (14), Ester-Methyl und quartär]
16.8, 16.3, 14.9, 14.5 [(15) bis (22) Methyl]

IR (CCl_4): 1720 cm^{-1} (Ester-C=O-Valenz, konjugiert]
1580 cm^{-1} (C=C-Valenz)
1430 cm^{-1}

UV (Cyclohexan): λ_{max} = 268 nm, ε = 8200

Massenspektrum: m/e = 358 (Elektronenstoßionisation)

$C_{22}H_{30}O_4$ (358.2)

Ein hochaufgelöstes Massenspektrum mit Peak-Matching bestätigte eindeutig die Summenformel mit M^+ bei m/e = 358.2135 (theor. 358.2144).

Versuche zur Reduktion des Diesters 130

Wie zu erwarten, erwies sich $LiAlH_4$ ungeeignet zur Reduktion des konjugierten Diesters 130. Verwendet wurde deshalb das bei der Reduktion von 114 erfolgreich angewandte $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$.

30 mg (0.084 mMol) Diester 130 wurden wie bei der Reduktion von 114 mit 250 mg (0.87 mMol) der 70 %igen Benzollösung von $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$ versetzt und in insgesamt 15 ml Benzol 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit Eiswasser versetzt und mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ und Abziehen des Lösungsmittels blieb ein farbloses Öl zurück, aus dem durch Behandeln mit Petrolether 10 mg farblose Kristalle erhalten wurden. Die Substanz war unlöslich in Pentan, CCl_4, Ether, $CHCl_3$, Essigester und gut löslich in Aceton. Im NMR-Spektrum war im wesentlichen nur ein für aromatische Methylgruppen charakteristisches Signal zu erkennen. Auf eine weitere Charakterisierung wurde verzichtet.

Additionsversuche mit Tetracyanethylen

Anhydrid 22 und Diester 130 besitzen für Diels-Alder-Reaktionen geeignete Diengerüste. Mit Tetracyanethylen (bei Raumtemperatur) reagierte 22 spontan, Diester 130 innerhalb von 4 Tagen. Die Addukte wurden nicht isoliert, da lediglich die Reaktionsfähigkeit der Dien-Systeme getestet werden sollte.

E. Literaturverzeichnis

1) A. T. BALABAN
Rev. Roum. Chim. 11, 1097 (1966)

2) a) L. T. SCOTT und M. JONES, Jr.
Chem. Rev. 72, 181 (1966)
b) D. BOSSE und A. DE MEIJERE
Angew. Chem. 86, 706 (1974)

3) E. E. VAN TAMELEN und B. PAPPAS
J. Amer. Chem. Soc. 85, 3296 (1963)

4) a) S. MASAMUNE und R. T. SEIDNER
Chem. Comm. 1969, 542
b) S. MASAMUNE, K. HOJO, G. BIGAM und D. L. RABENSTEIN
J. Amer. Chem. Soc. 93, 4966 (1971)

5) a) E. E. VAN TAMELEN und T. C. BURKOTH
J. Amer. Chem. Soc. 89, 151 (1967)
b) E. E. VAN TAMELEN und B. PAPPAS
J. Amer. Chem. Soc. 93, 6111 (1971)
c) E. E. VAN TAMELEN, T. C. BURKOTH und R. H. GREELEY
J. Amer. Chem. Soc. 93, 6120 (1971)

6) K. MISLOW
J. Chem. Phys. 20, 1489 (1952)

7) C. T. HAACKE
Diplomarbeit, Universität Marburg, 1973

8) a) W. MAYER
Dissertation, Universität Marburg, 1974
b) G. KREILING
Dissertation, Universität Marburg, 1975

9) a) G. SCHRÖDER
Chem. Ber. 97, 3140 (1964)
b) E. VEDEJS und E. S. C. WU
J. Amer. Chem. Soc. 97, 4706 (1975)
10) a) M. JONES, Jr. und L. T. SCOTT
J. Amer. Chem. Soc. 89, 150 (1967)
b) M. JONES, Jr., St. D. REICH und L. T. SCOTT
J. Amer. Chem. Soc. 92, 3118 (1970)
c) W. v. E. DOERING und J. W. ROSENTHAL
J. Amer. Chem. Soc. 88, 2078 (1966)
d) W. v. E. DOERING, B. M. FERRIER, E. T. FOSSEL,
J. H. HARTENSTEIN, M. JONES, Jr., G. KLUMPP,
R. M. RUBIN und M. SAUNDERS
Tetrahedron 23, 3943 (1967)
e) E. VEDEJS
Tetrahedron Letters 57, 4963 (1970)
11) W. v. E. DOERING und J. W. ROSENTHAL
J. Amer. Chem. Soc. 89, 4534 (1967)
12) E. VOGEL, W. MECKEL und W. GRIMME
Angew. Chem. 76, 786 (1964)
13) G. MAIER
Valenzisomerisierungen, Verlag Chemie, Weinheim 1971
14) L. A. PAQUETTE und M. J. CARMODY
J. Amer. Chem. Soc. 97, 5841 (1975)
15) a) G. MAIER, I. FUβ und M. SCHNEIDER
Tetrahedron Letters 1970, 1057
b) M. SCHNEIDER
Dissertation, Universität Marburg, 1972

16) E. VEDEJS

Chem. Comm. 1971, 536

17) G. MAIER, W. MAYER, C. T. HAACKE und R. ASKANI

Angew. Chem. 85, 1057 (1973)

18) G. MAIER

Angew. Chem. 86, 491 (1974)

19) a) R. CRIEGEE

Angew. Chem. 74, 703 (1962)

b) R. CRIEGEE, H. KRISTINSSON, D. SEEBACH und F. ZANKER

Chem. Ber. 98, 2331 (1965)

c) R. CRIEGEE und F. ZANKER

Chem. Ber. 98, 3838 (1965)

d) D. SEEBACH

Angew. Chem. 77, 119 (1965)

20) a) E. H. GOLD und T. J. KATZ

J. Org. Chem. 31, 372 (1966)

b) R. RIEMSCHNEIDER und U. BECKER

Monatsh. Chem. 90, 524 (1959)

c) B.N.MENSCHUTKIN,

Z. anorg. Chem. 49, 34 (1906)

21) a) H. OEDIGER, H.-J. KABBE, F. MÖLLER und K. EITER

Chem. Ber. 99, 2012 (1966)

b) H. OEDIGER und F. MÖLLER

Angew. Chem. 79, 53 (1967)

c) H. OEDIGER, F. MÖLLER und K. EITER

Synthesis, 1972, 591

22) a) I. W. SMIRNOW-SAMKOW

Doklady Akad. Nauk SSSR 83, 869 (1952)

b) I. W. SMIRNOW-SAMKOW und N. A. KOSTROMINA
Ukrainskij chim. Z. 21, 233 (1953)

23) a) R. CRIEGEE und A. MOSCHEL
Chem. Ber. 92, 2181 (1959)

b) R. CRIEGEE und G. SCHRÖDER
Ann. 623, 1 (1959)

c) R. CRIEGEE und G. LOUIS
Chem. Ber. 90, 417 (1957)

24) I. W. SMIRNOW-SAMKOW, N. A. KOSTROMINA und G. A. PISKOWITINA
Ukrainskij chim. Z. 22, 67 (1955)

25) R. CRIEGEE und K. NOLL
Ann. 627, 1 (1959)

26) a) R. CRIEGEE, D. SEEBACH, R. E. WINTER, B. BÖRRETZEN
und H. A. BRUNE
Chem. Ber. 98, 2339 (1965)

b) D. SEEBACH
Fortschr. chem. Forsch. 11, 177 (1969)

c) R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN
Angew. Chem. 81, 797 (1969)

27) a) O. DIELS und K. ALDER
Ann. 490, 236 (1931)

b) K. ALDER und K. H. BACKENDORF
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 2199 (1938)

28) Versuche von W. MAYER, unveröffentlicht

29) a) K. ALDER und G. STEIN
Angew. Chem. 50, 510 (1937)

b) J. SAUER
Angew. Chem. 79, 76 (1967)

30) a) W. SCHÄFER
Angew. Chem. 78, 716 (1966)
b) W. SCHÄFER und H. HELLMANN
Angew. Chem. 79, 566 (1967)
31) a) H. M. ROSENBERG und E. C. EIMUTIS
Can. J. Chem. 45, 2263 (1967)
b) J. B. KOSTER, G. J. TIMMERMANS und H. VAN BEKKUM
Synthesis 1971, 139
c) G. M. WHITESIDES und W. J. EHMANN
J. Amer. Chem. Soc. 91, 3800 (1969)
d) H. HOGEVEEN, H. JORRITSMA und P. A. WADE
Tetrahedron Letters 45, 3915 (1974)
32) D. S. B. GRACE, H. HOGEVEEN und P. A. WADE
Tetrahedron Letters 2, 123 (1976)
33) J. H. DOPPER, B. GREIJDANUS und H. WYNBERG
J. Amer. Chem. Soc. 97, 216 (1975)
34) a) G. MAIER und W. SAUER
Angew. Chem. 87, 675 (1975)
b) G. MAIER und W. SAUER
Angew. Chem. 89, 49 (1977)
35) W. SAUER
Dissertation, Universität Marburg, 1977
36) a) H. A. FREITAG
Dissertation, Universität Marburg, 1978
b) G. MAIER, H. P. REISENAUER und H. A. FREITAG
Tetrahedron Letters 2, 121 (1978)
37) a) K. ALDER und S. SCHNEIDER
Ann. 524, 189 (1936)

b) R. CRIEGEE

Ann. 481, 263 (1930)

38) K. ALDER und G. STEIN

Ann. 514, 1 (1934)

39) K. ZEILE und H. MEYER

Chem. Ber. 82, 275 (1949)

40) a) A. ALZERRECA

Dissertation, Universität Marburg, 1974

b) R. WÜLLNER

Diplomarbeit, Universität Gießen, 1975

41) a) H. D. MARTIN und M. HEKMANN

Angew. Chem. 88, 447 (1976)

b) H. D. MARTIN und M. HEKMANN

Chimia 28, 12 (1974)

42) H. D. MARTIN und M. HEKMANN

Angew. Chem.85, 615 (1973)

43) a) G. EGLINGTON, E. R. H. JONES, B. L. SHAW und

M. C. WHITING

J. Chem. Soc. 1954, 1860

b) J. R. EDMAN und H. E. SIMMONS

J. Org. Chem. 33, 3808 (1968)

44) a) H. P. REISENAUER

Dissertation, Universität Marburg, 1977

b) G. MAIER und H. P. REISENAUER

Tetrahedron Letters 1976, 3591

45) R. CRIEGEE und F. ZANKER

Angew. Chem. 76, 716 (1964)

46) J. MEINWALD und J. MIODUSKI

Tetrahedron Letters 1974, 3839

47) a) E. OTT
Chem. Ber. 61, 2124 (1928)
b) P. S. BAILEY, S. S. BATH, W. F. THOMSEN, H. H. NELSON und E. E. KAWAS
J. Org. Chem. 21, 297 (1956)

48) G. LOHAUS, W. FRIEDRICH und J. R. JESCHKE
Chem. Ber. 100, 658 (1967)

49) a) G. MÄRKL
Chem. Ber. 96, 1441 (1963)
b) O. DIELS und K. ALDER
Ann. 490, 257 (1931)

50) W. TRIESELT
Dissertation, Universität Karlsruhe, 1961

51) T. MUKAI, T. TODA und K. SAITO
Chem. Lett. 1973, 1123

52) K. ALDER und H. F. RICKERT
Ann. 524, 180 (1936)

53) NGUYEN TRONG ANH
Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung,
Verlag Chemie, Weinheim 1972

54) G. SCHOLES, C. R. GRAHAM und M. BROOKHART
J. Amer. Chem. Soc. 96, 5665 (1974)

55) a) V. BAZANT, M. CAPKA, M. CERNY, V. CHVALOVSKY, K. KOCHLOEFL, M. KRAUS, J. MALEK
Tetrahedron Letters 29, 3303 (1968)
b) M. CAPKA, V. CHVALOVSKY, M. KOCHLOEFL und M. KRAUS
Coll. Czech. Chem. Comm. 34, 118 (1969)

56) M. AVRAM, C. D. NENITZESCU und E. MARICA
Chem. Ber. 90, 1857 (1957)

57) A. C. COPE, A. C. HAVEN, F. C. RAMP und E. R. TRUMBULL
J. Amer. Chem. Soc. 74, 4867 (1952)

58) F. A. COTTON und G. DEGANELLO
J. Amer. Chem. Soc. 95, 397 (1973)

59) a) J. A. ELIX und M. V. SARGENT
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4734 (1969)

b) L. WATTS, J. D. FITZPATRICK und R. PETTIT
J. Amer. Chem. Soc. 88, 623 (1966)

c) vgl. auch H. D. MARTIN und M. HEKMAN
Comm. 1973, 667

60) a) R. CRIEGEE
Angew. Chem. 80, 585 (1968)

b) L. A. PAQUETTE und J. C. STOWELL
Tetrahedron Letters 26, 2259 (1970)

c) R. D. MILLER und E. HEDAYA
J. Amer. Chem. Soc. 91, 5401 (1969)

61) a) L. A. PAQUETTE
Acc. Chem. Res. 4, 280 (1971)

b) vgl. G. MAIER und M. SCHNEIDER
Angew. Chem. 85, 174 (1973)

c) weitere metallkat. Umlagerungen von $(CH)_{10}$-Systemen:
- E. VEDEJS und R. A. SHEPHERD
Tetrahedron Letters 22, 1863 (1970)
- E. VEDEJS
J. Amer. Chem. Soc. 90, 4751 (1968)

62) a) H. H. WESTBERG, E. N. CAIN und S. MASAMUNE
J. Amer. Chem. Soc. 91, 7512 (1969)

b) W. v. E. DOERING und J. W. ROSENTHAL
Tetrahedron Letters 4, 349 (1967)

63) a) vgl. 2a), 13) und 53)

b) G. MAIER

Chem. Ber. 102, 3310 (1969)

c) W. GRIMME, H. J. RIEBEL und E. VOGEL

Angew. Chem. 80, 803 (1968)

d) J. ALTMAN, E. BABAD, M. B. RUBIN und D. GINSBURG

Tetrahedron Letters 14, 1125 (1969)

e) J. S. McCONAGHY, Jr. und J. J. BLOOMFIELD

Tetrahedron Letters 14, 1121 (1969)

64) S. MASAMUNE, C. G. CHIN, K. HOJO und R. T. SEIDNER

J. Amer. Chem. Soc. 89, 4804 (1967)

65) a) zuerst vorgeschlagen von G. SCHRÖDER, 9a)

b) vgl. 2a) und 13) und

H. RÖTTELE, P. NIKOLOFF, J. F. M. OTH und G. SCHRÖDER

Chem. Ber. 102, 3367 (1969)

66) S. MASAMUNE, R. T. SEIDNER, H. ZENDA, M. WIESEL,

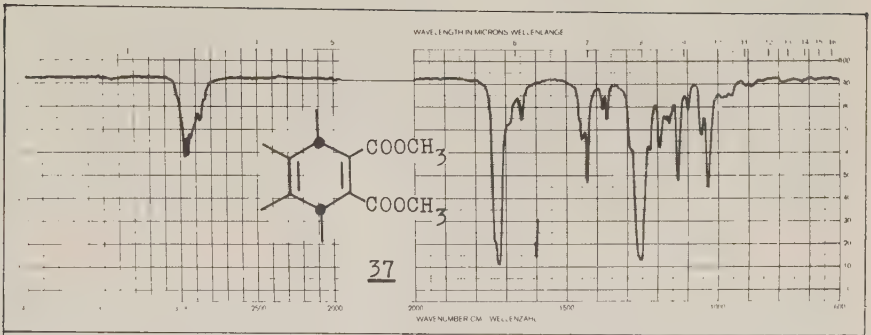
N. NAKATSUKA und G. BIGAM

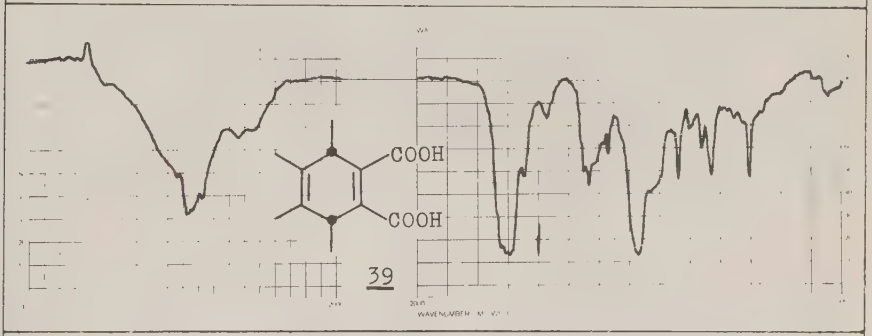
J. Amer. Chem. Soc. 90, 5286 (1968)

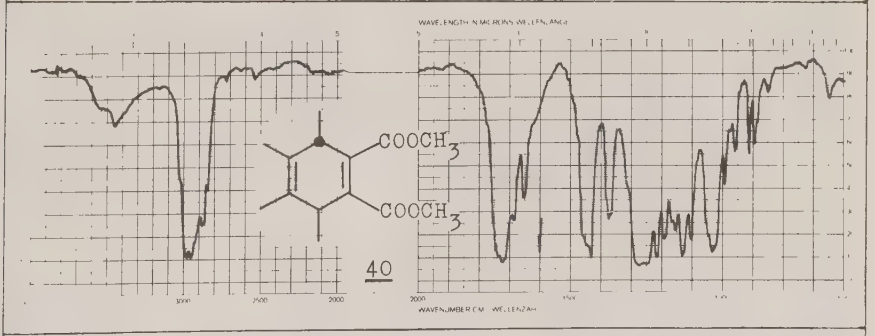
67) S. MASAMUNE, K. E. WILSON und R. T. SEIDNER

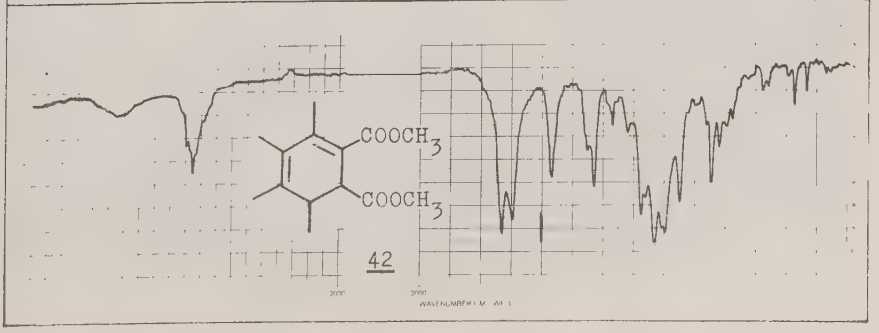
Chem. Comm. 4, 213 (1970)

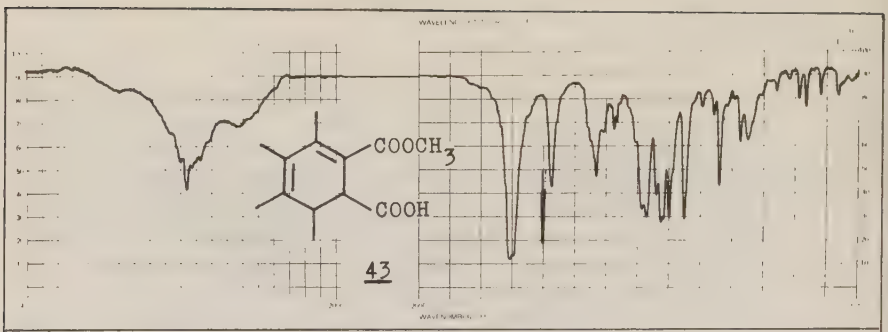
F. Spektren


COOCH3
COOCH3
37

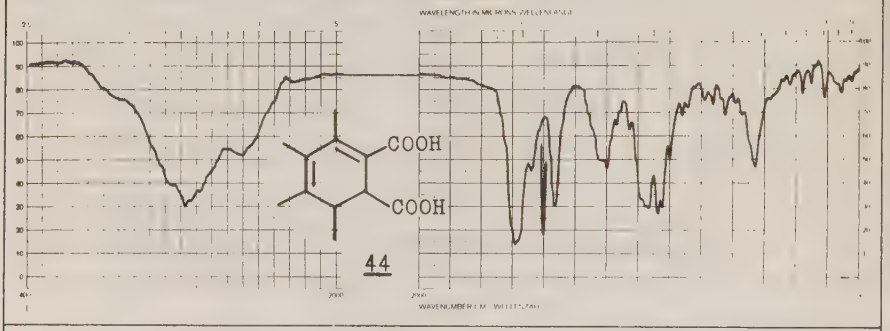

COOH
COOH
39


COOCH3
COOCH3
40

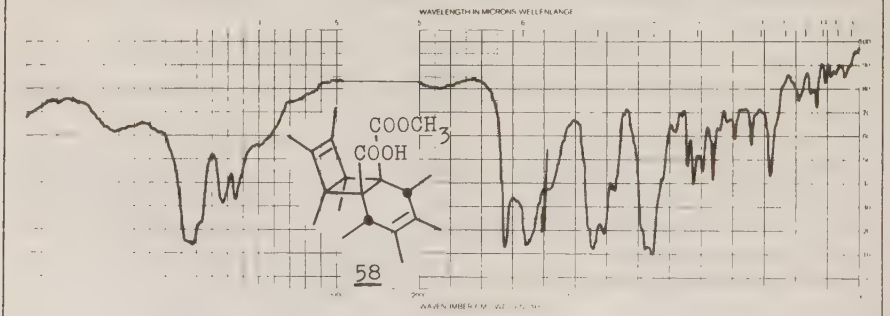

COOCH3
COOCH3
42



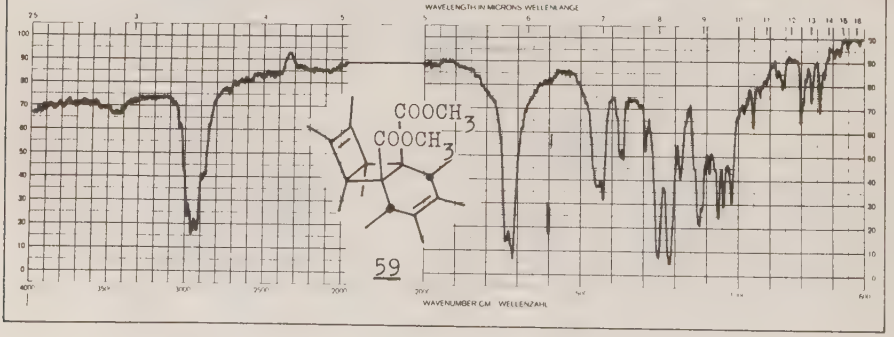
43



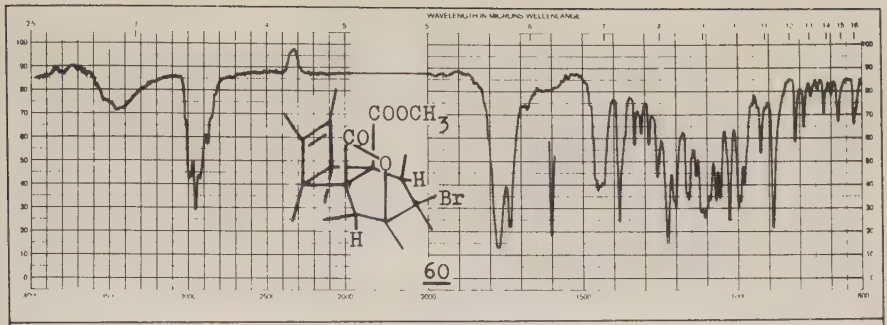
44

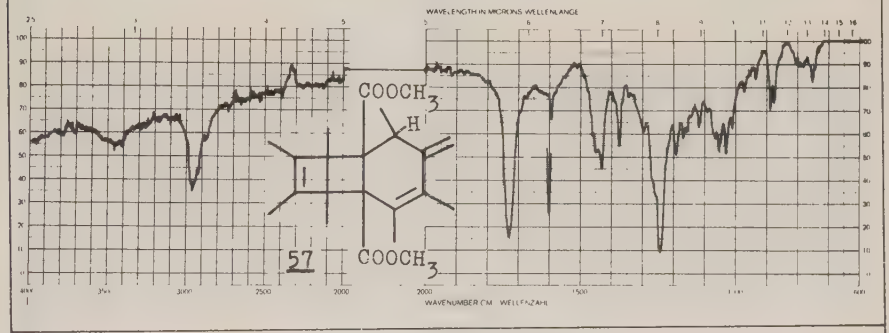


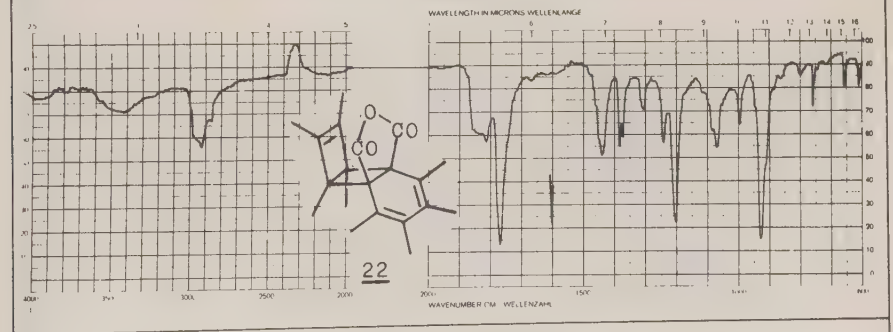
58

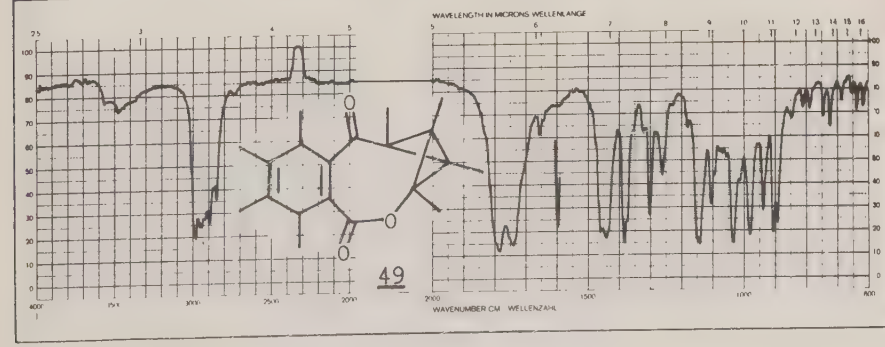


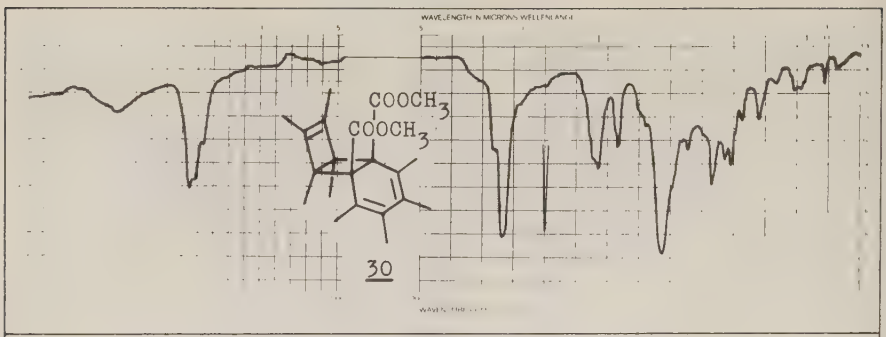
59

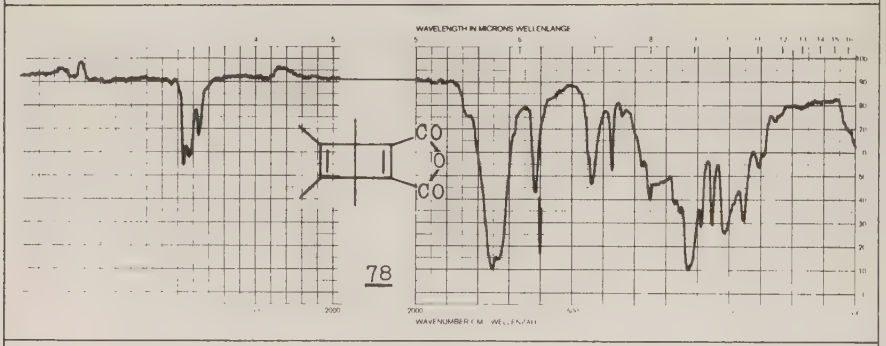

WAVELENGTH IN MICRONS WELLENLANGE
COOCH3
CO
O
H
Br
H
60

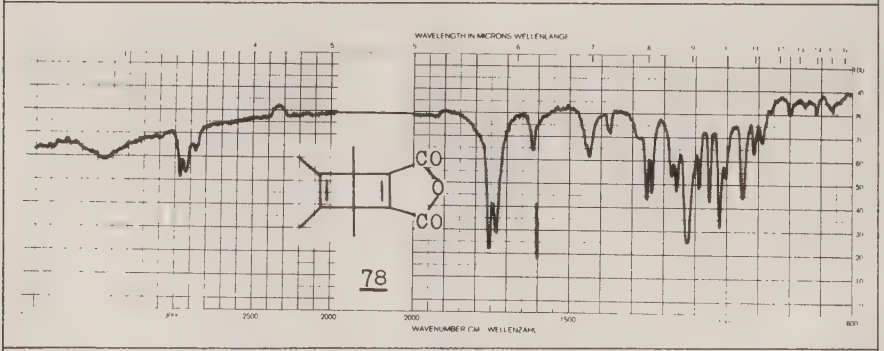

WAVELENGTH IN MICRONS WELLENLANGE
COOCH3
H
57
COOCH3
WAVENUMBER CM WELLENZAHL

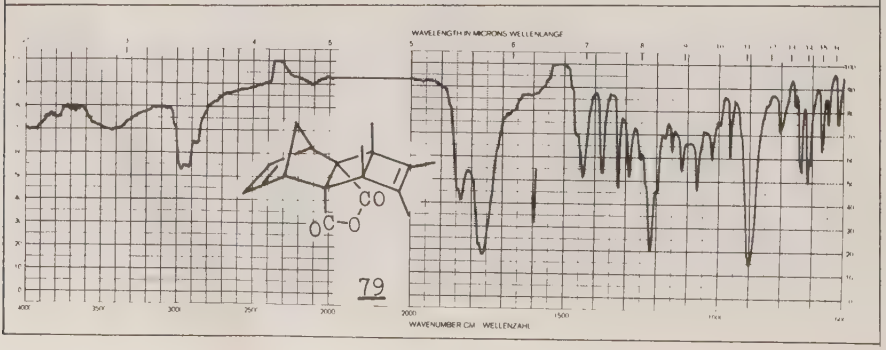

WAVELENGTH IN MICRONS WELLENLANGE
O
CO
CO
22
WAVENUMBER CM WELLENZAHL

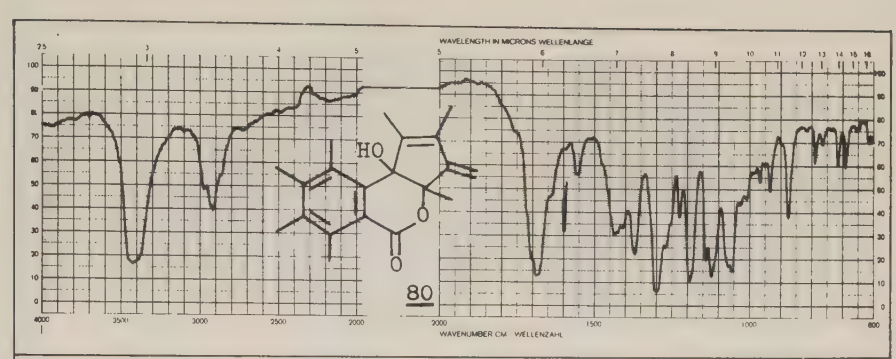

WAVELENGTH IN MICRONS WELLENLANGE
O
O
O
49
WAVENUMBER CM WELLENZAHL

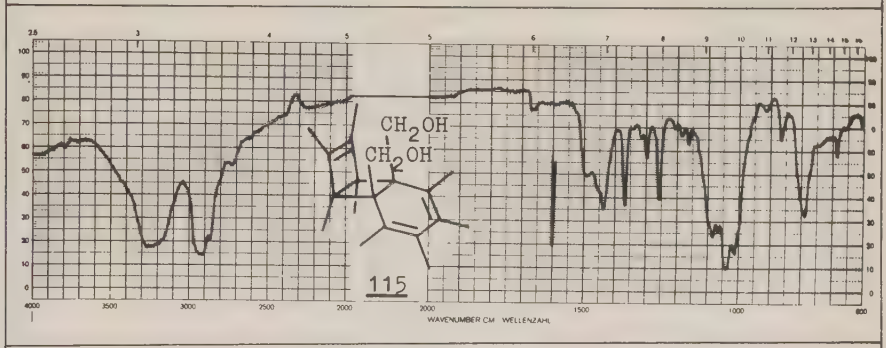

WAVELENGTH IN MICRONS WELLENLANGE
COOCH3
COOCH3
30

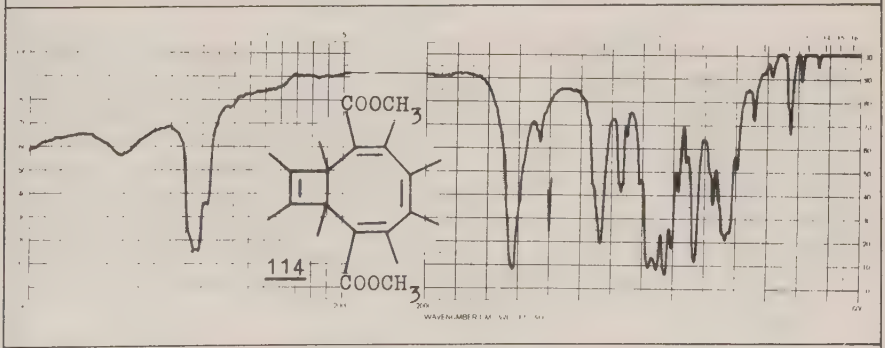

WAVELENGTH IN MICRONS WELLENLANGE
CO
O
CO
78
WAVENUMBER CM WELLENZAHL

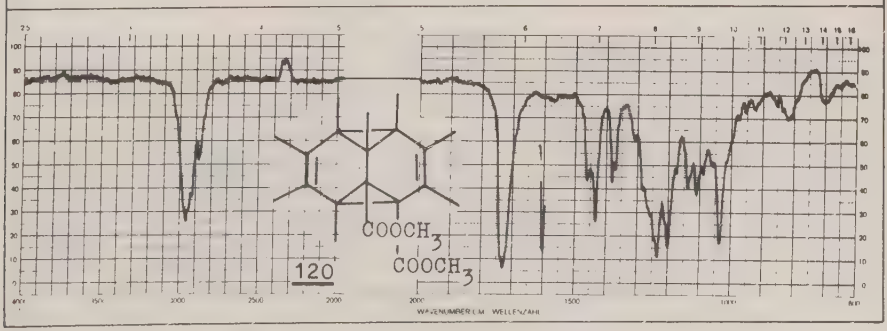

WAVELENGTH IN MICRONS WELLENLANGE
CO
O
CO
78
WAVENUMBER CM WELLENZAHL

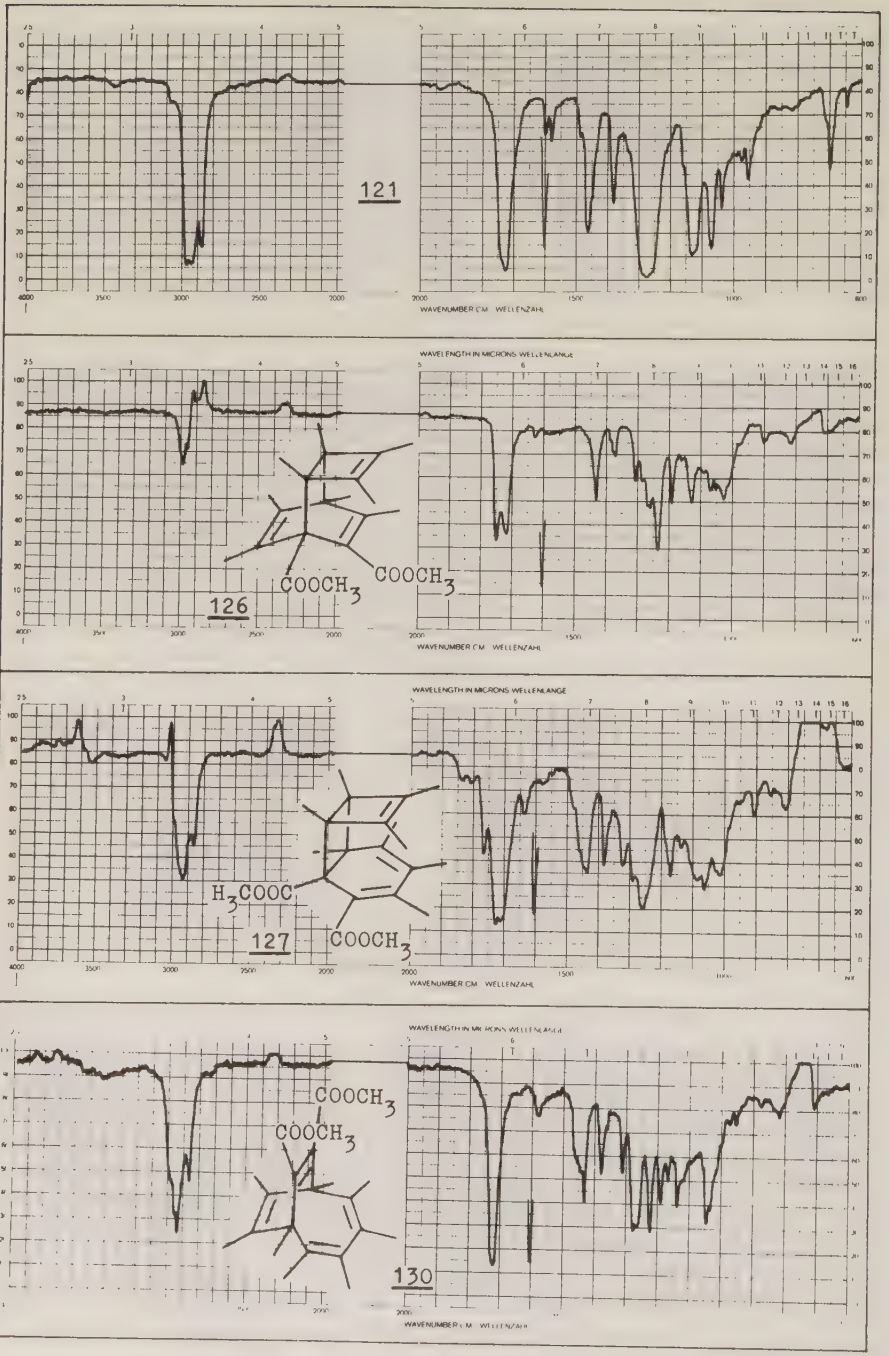

WAVELENGTH IN MICRONS WELLENLANGE
CO
OC-O
79
WAVENUMBER CM WELLENZAHL

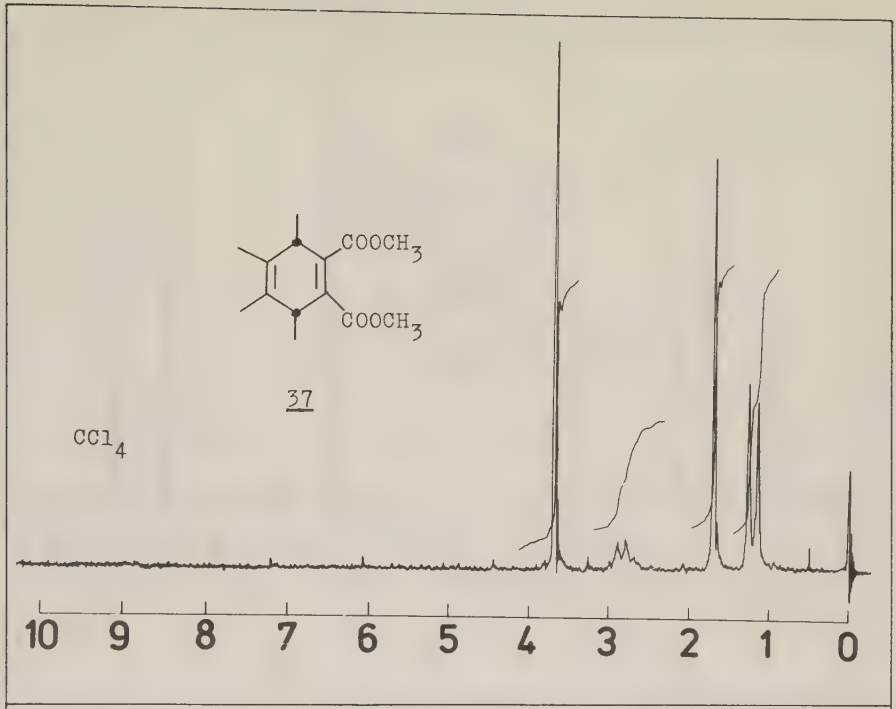

WAVELENGTH IN MICRONS WELLENLÄNGE
HO
O
O
80
WAVENUMBER CM WELLENZAHL

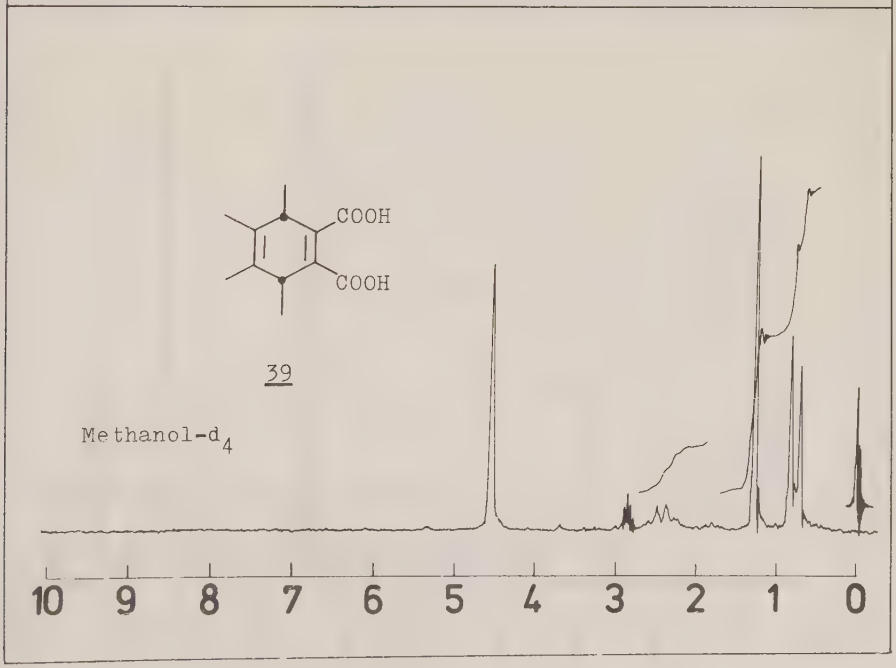

CH2OH
CH2OH
115
WAVENUMBER CM WELLENZAHL

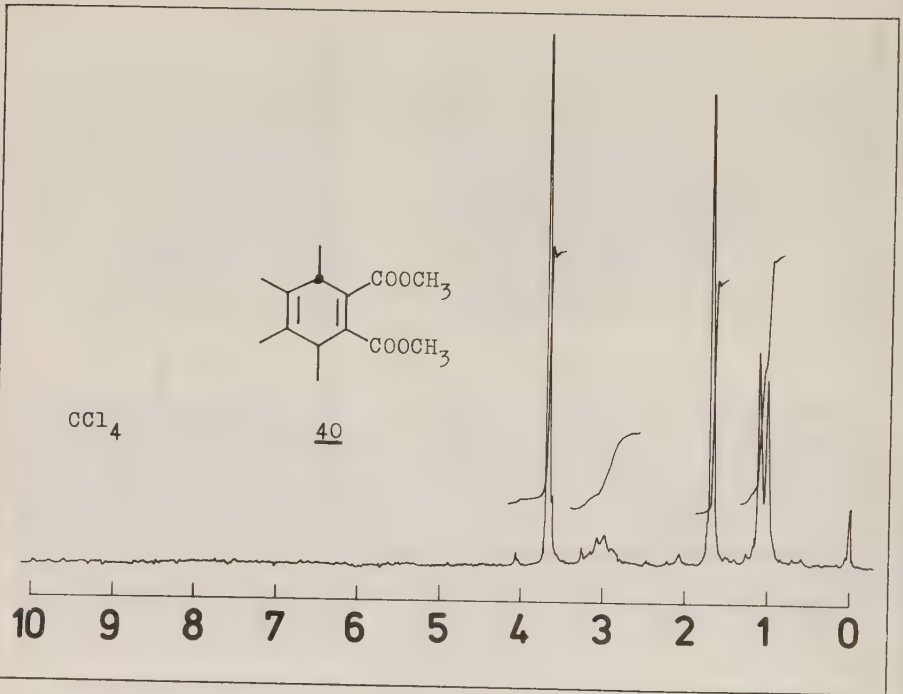

COOCH3
114
COOCH3

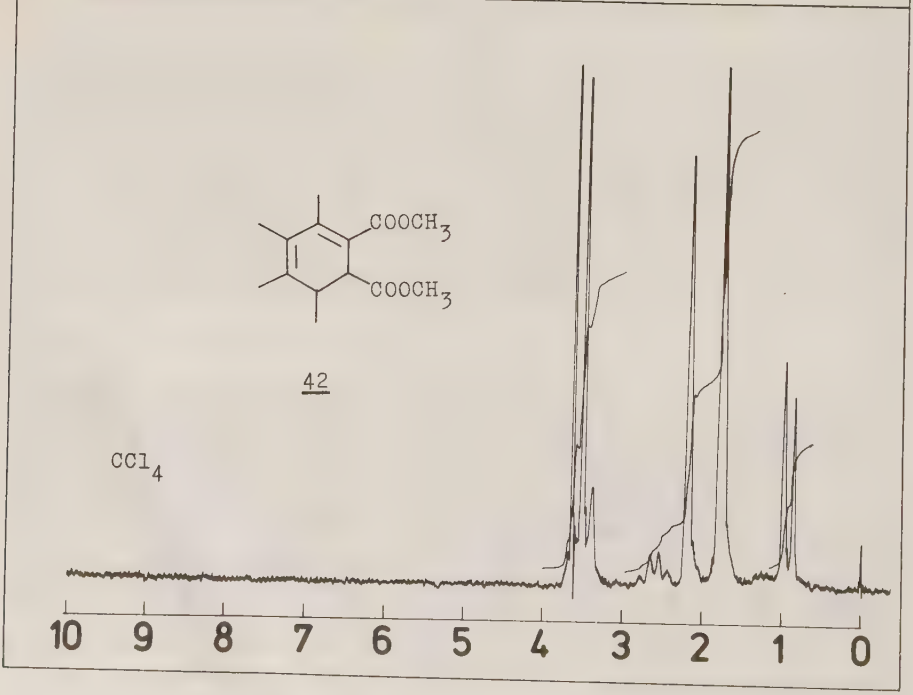

COOCH3
120
COOCH3
WAVENUMBER CM WELLENZAHL

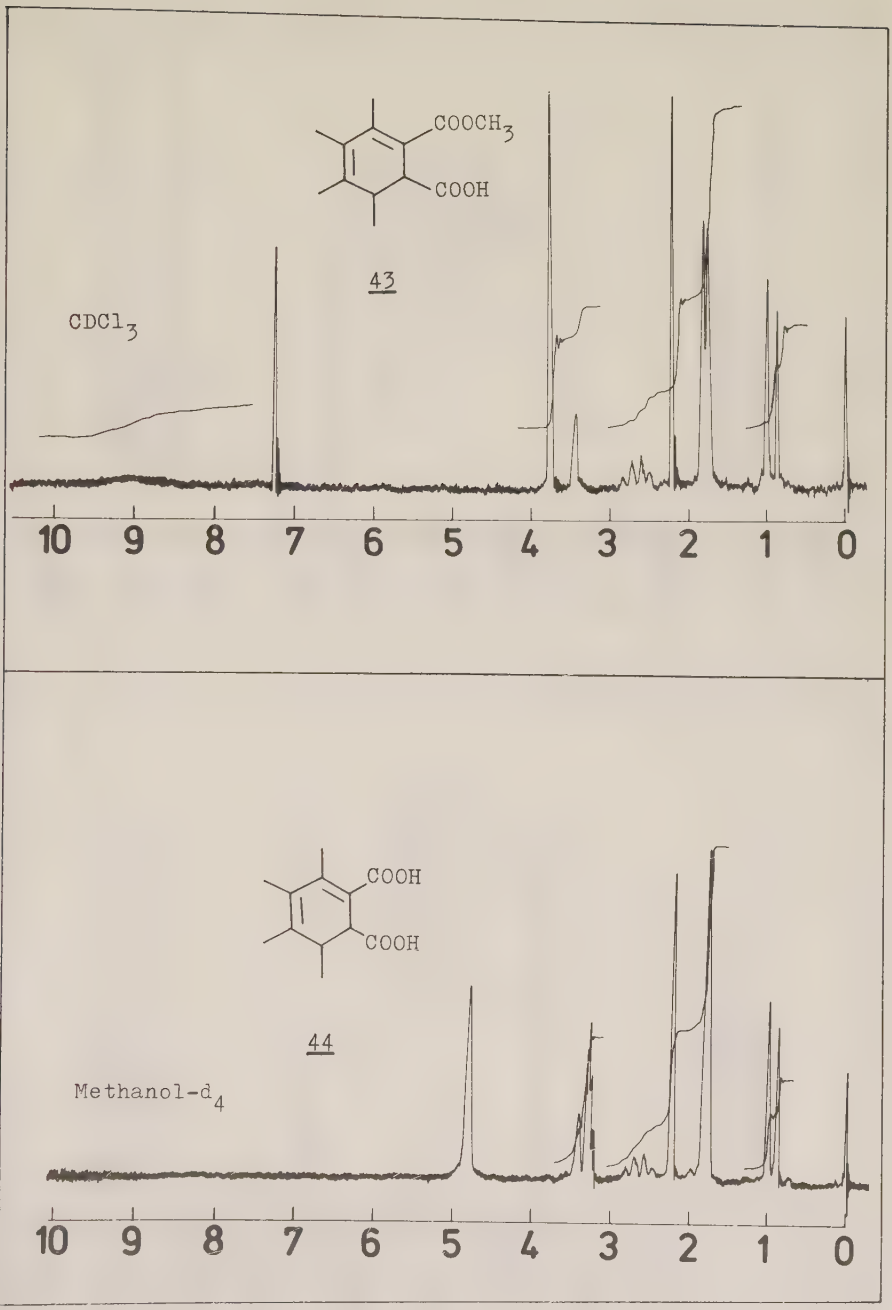

121
WAVENUMBER CM WELLENZAHL
126
COOCH3
COOCH3
WAVELENGTH IN MICRONS WELLENLANGE
WAVENUMBER CM WELLENZAHL
H3COOC
127
COOCH3
WAVELENGTH IN MICRONS WELLENLANGE
WAVENUMBER CM WELLENZAHL
COOCH3
COOCH3
130
WAVELENGTH IN MICRONS WELLENLANGE
WAVENUMBER CM WELLENZAHL

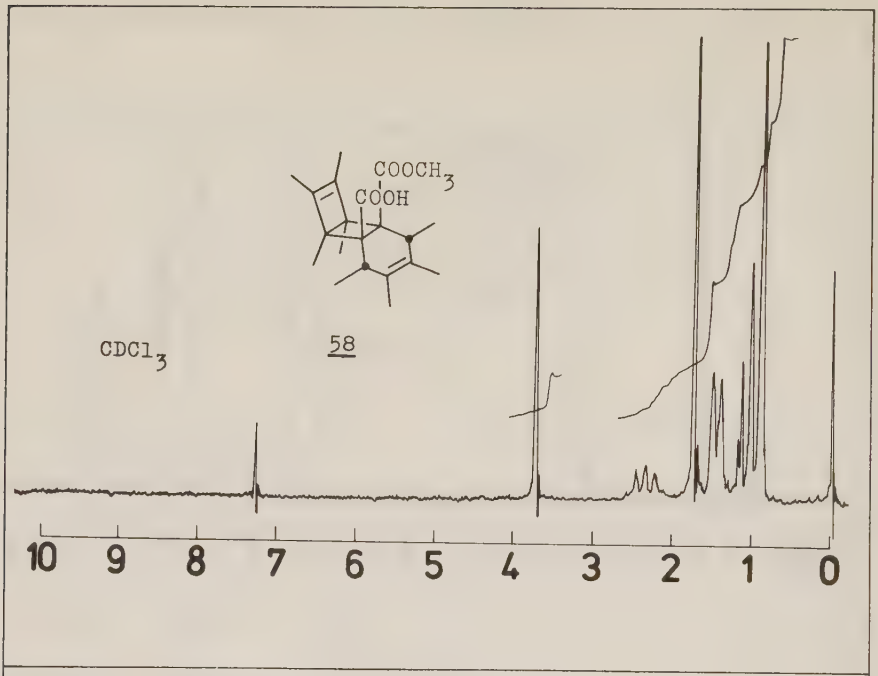

COOCH3
COOCH3
37
CCl4
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

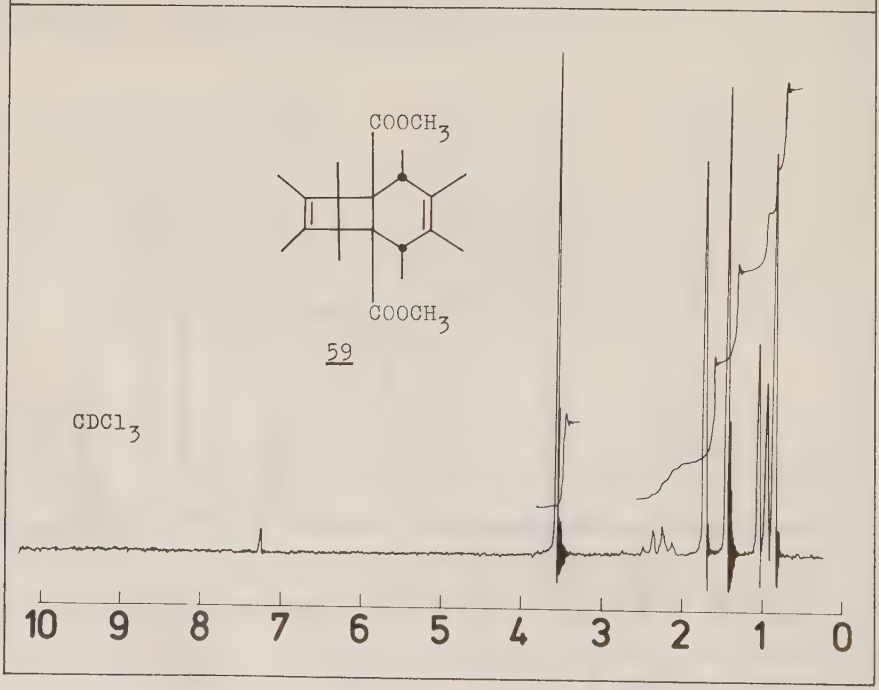

COOH
COOH
39
Methanol-d4
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

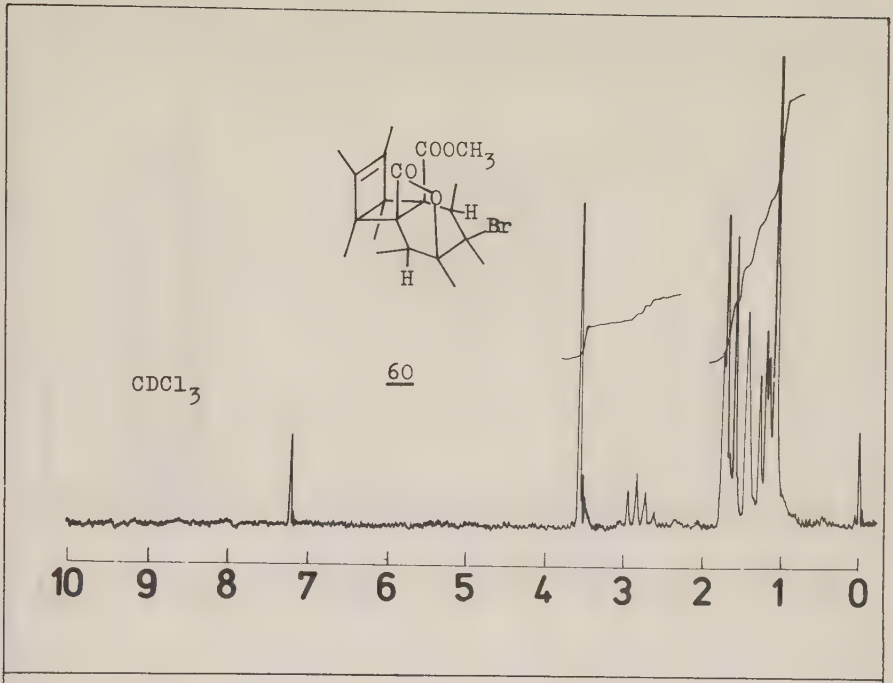

COOCH3
COOCH3
CCl4
40
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

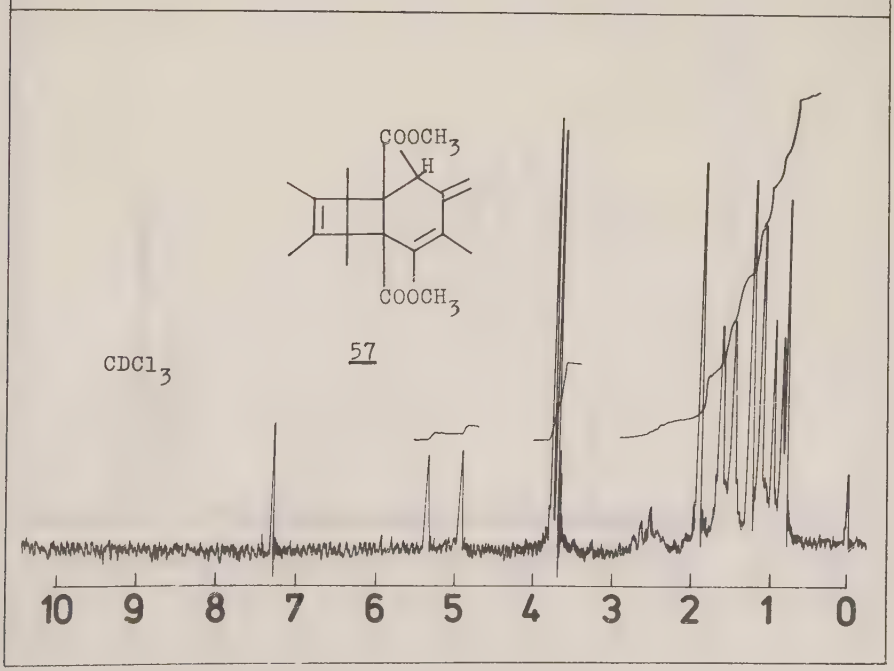

COOCH3
COOCH3
42
CCl4
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

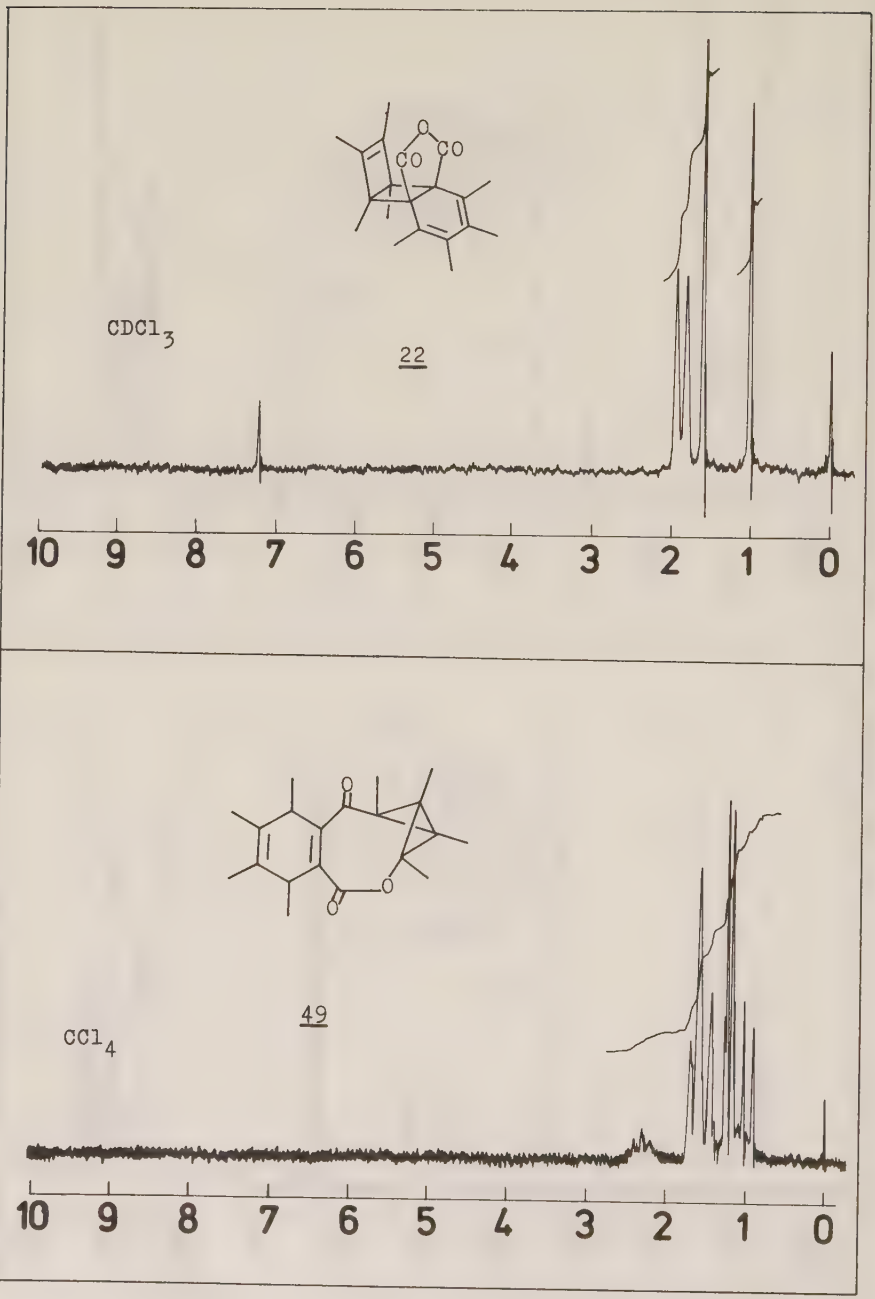

COOCH3
COOH
43
CDCl3
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
COOH
COOH
44
Methanol-d4
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

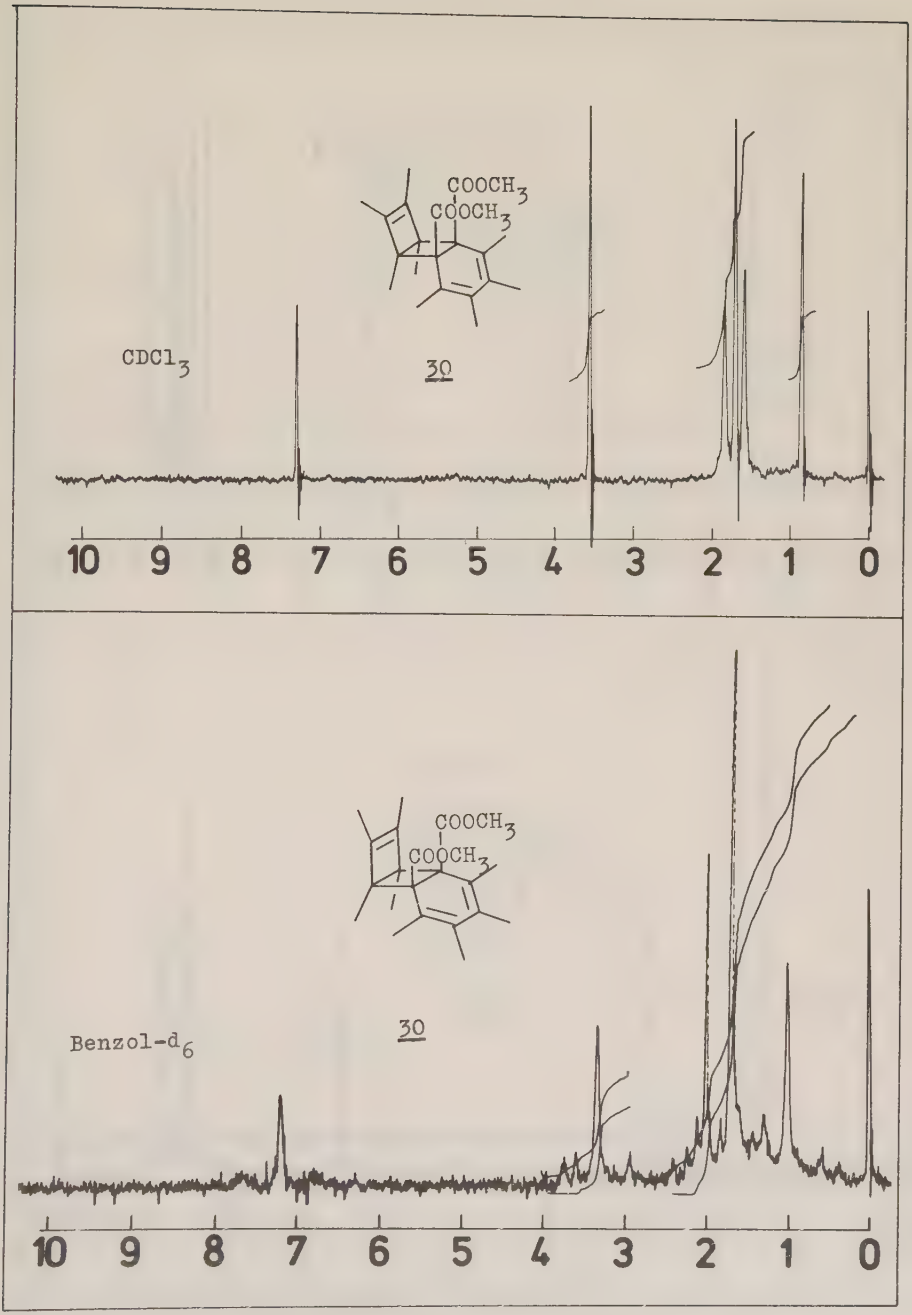

COOCH3
COOH
CDCl3
58
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

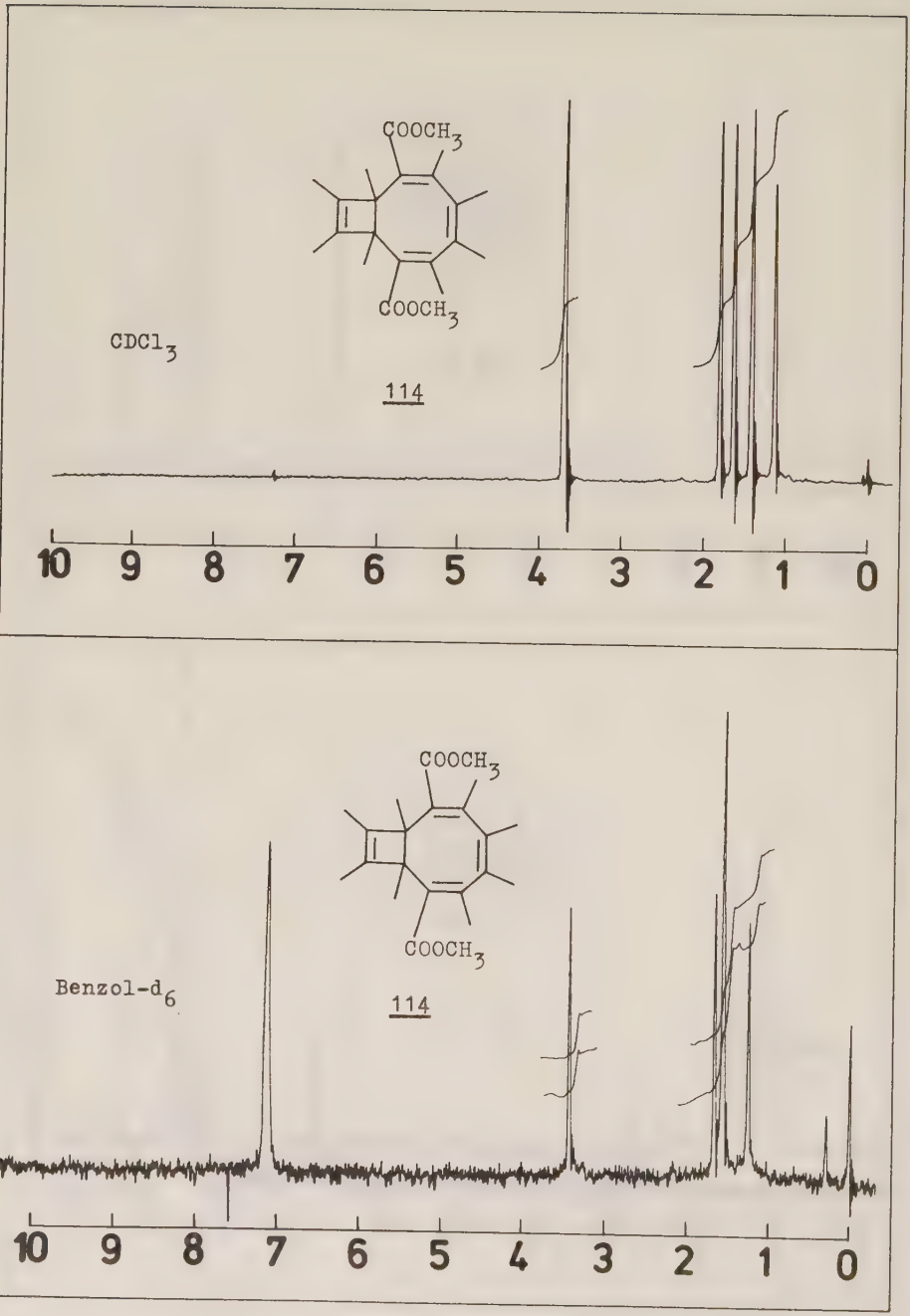

COOCH3
COOCH3
59
CDCl3
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

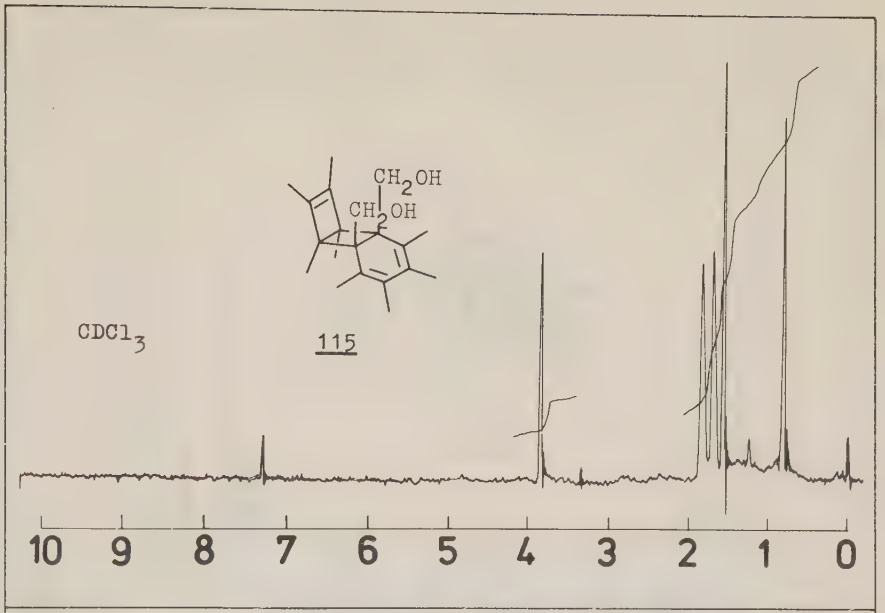

COOCH3
CO
O
H
Br
H
CDCl3
60
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0


COOCH3
H
COOCH3
CDCl3
57
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

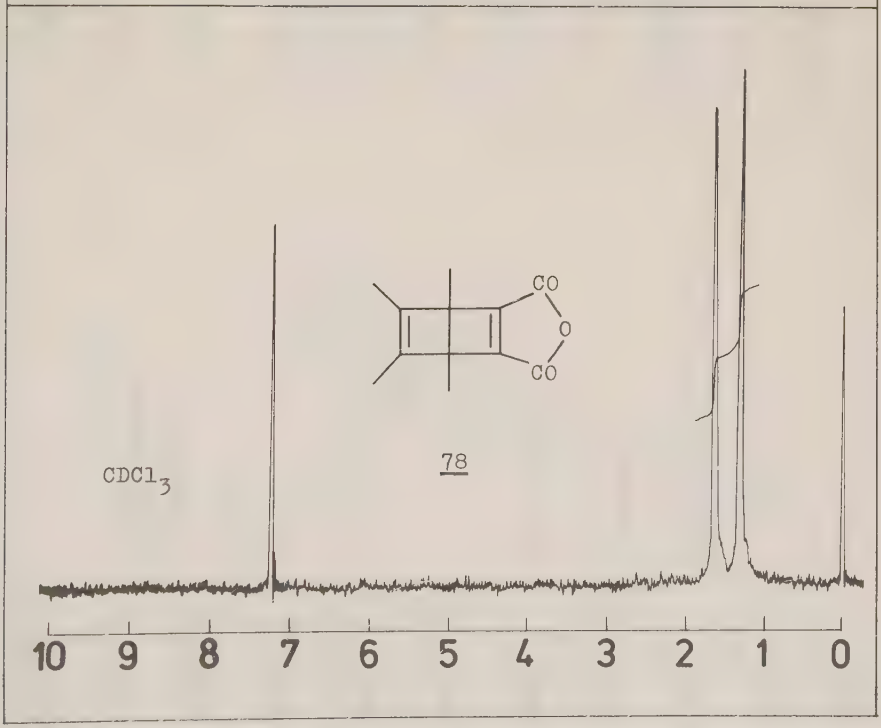

CO
CO
O
CDCl3
22
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
O
O
O
O
CCl4
49
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0


COOCH3
COOCH3
CDCl3
30
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
COOCH3
COOCH3
Benzol-d6
30
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

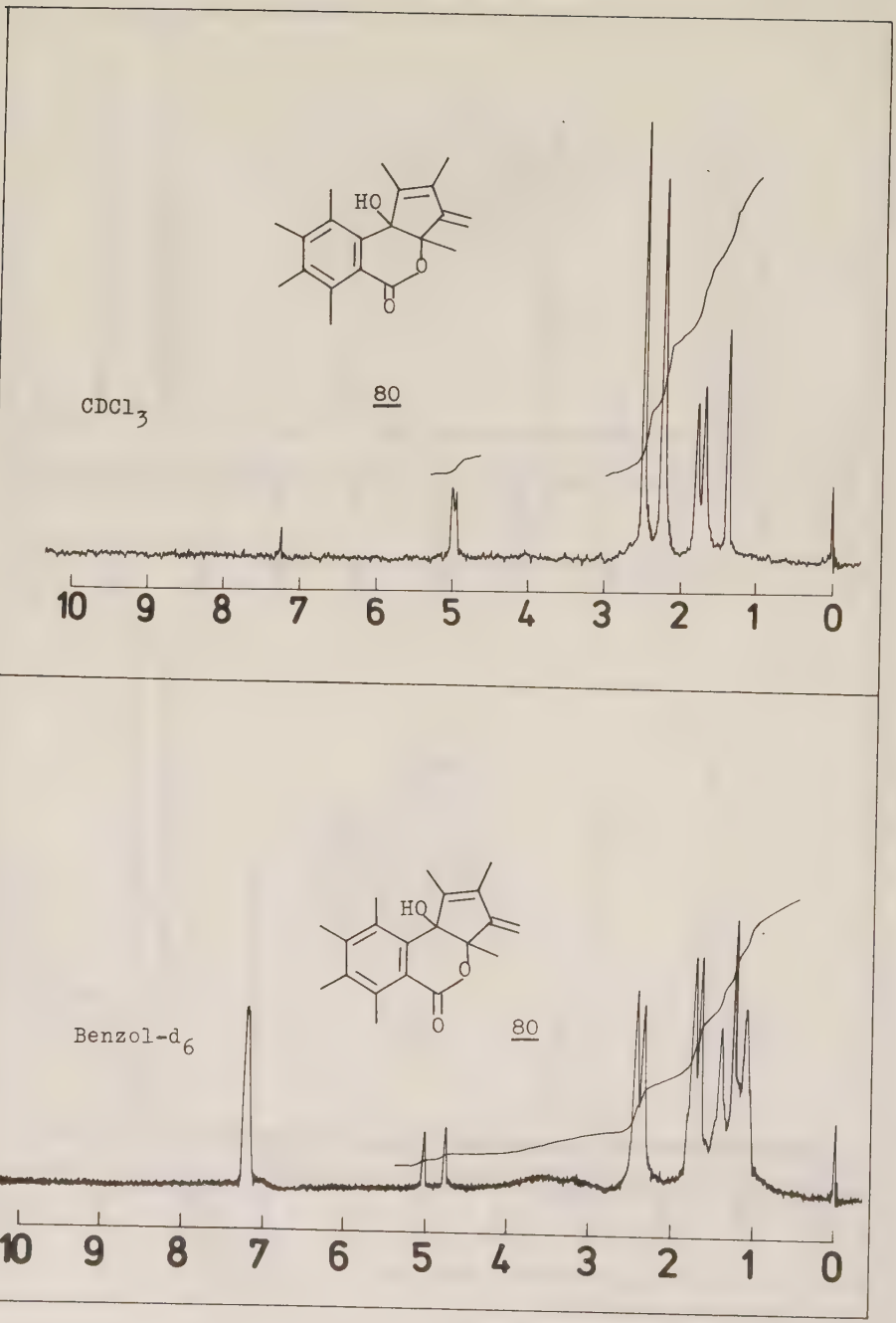

COOCH3
COOCH3
CDCl3
114
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
COOCH3
COOCH3
Benzol-d6
114
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

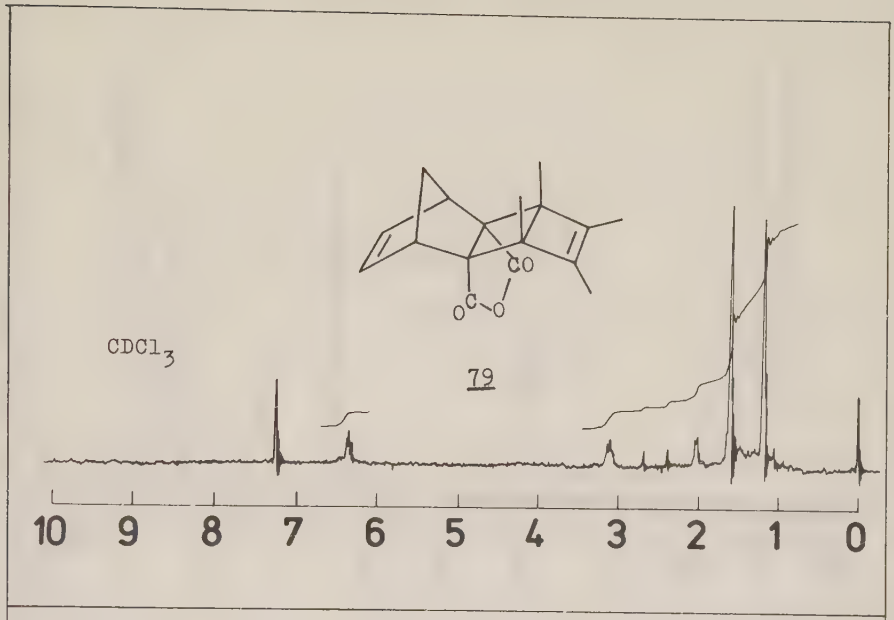


115

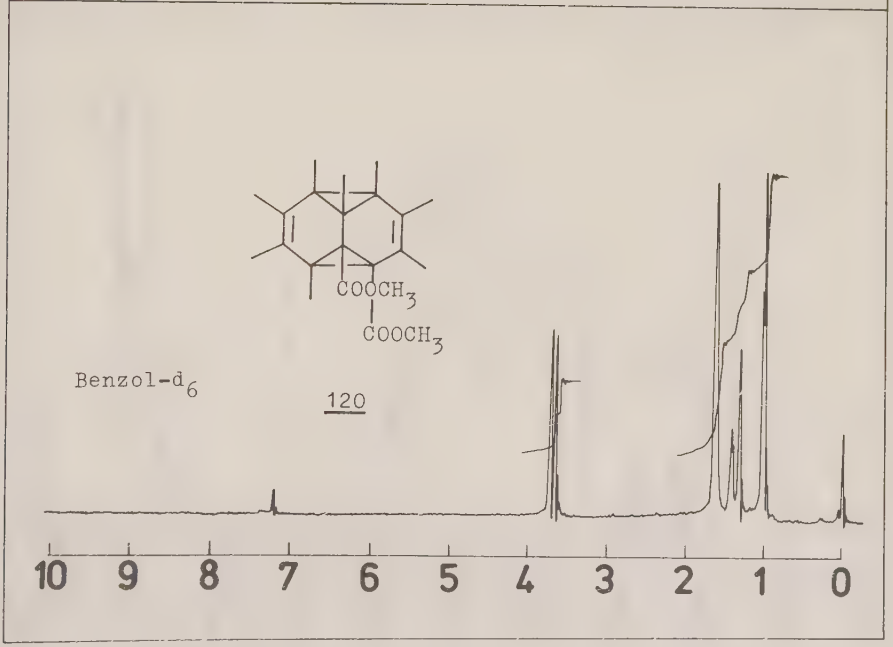


78

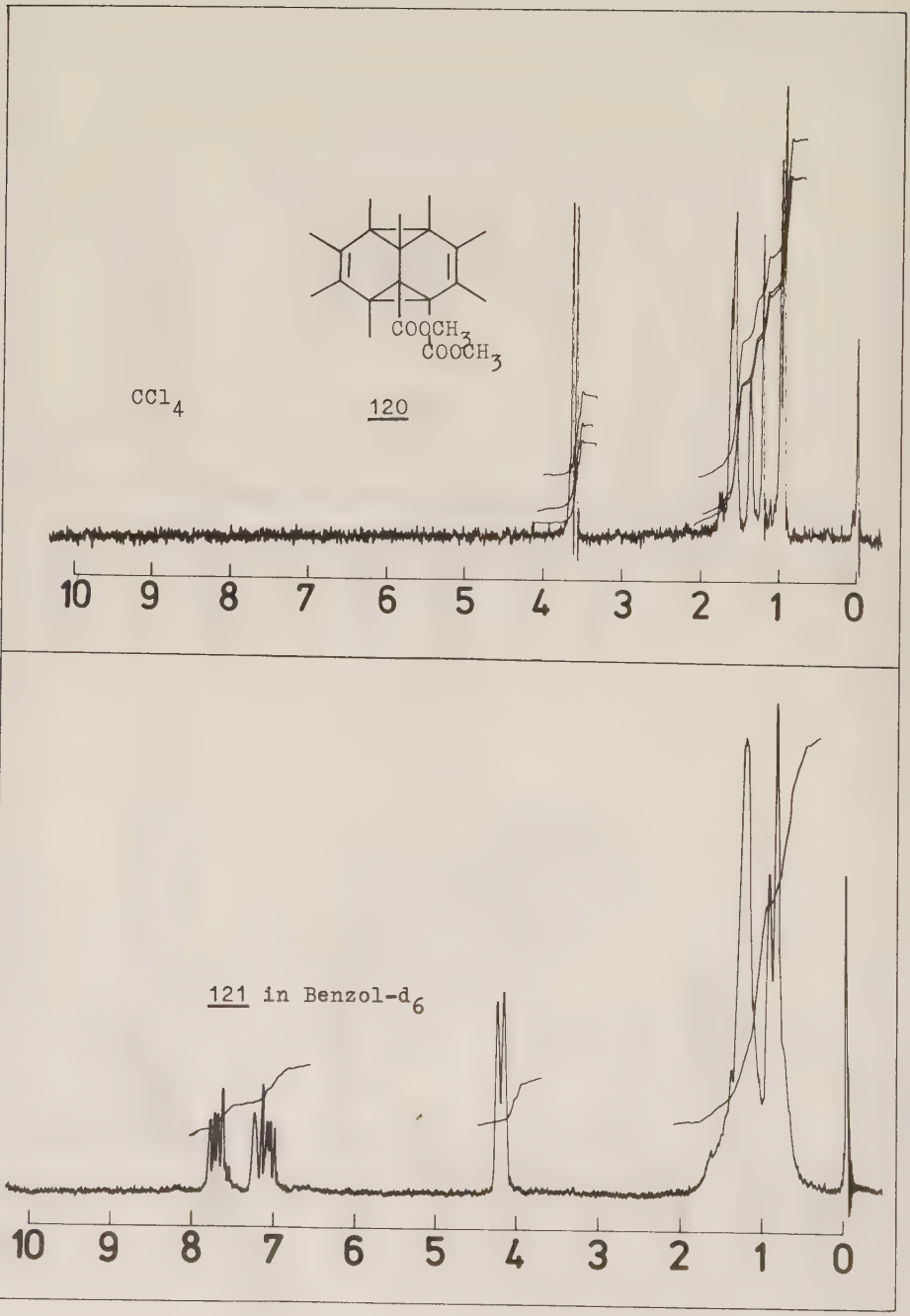

HO
O
O
80
CDCl3
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
HO
O
O
80
Benzol-d6
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

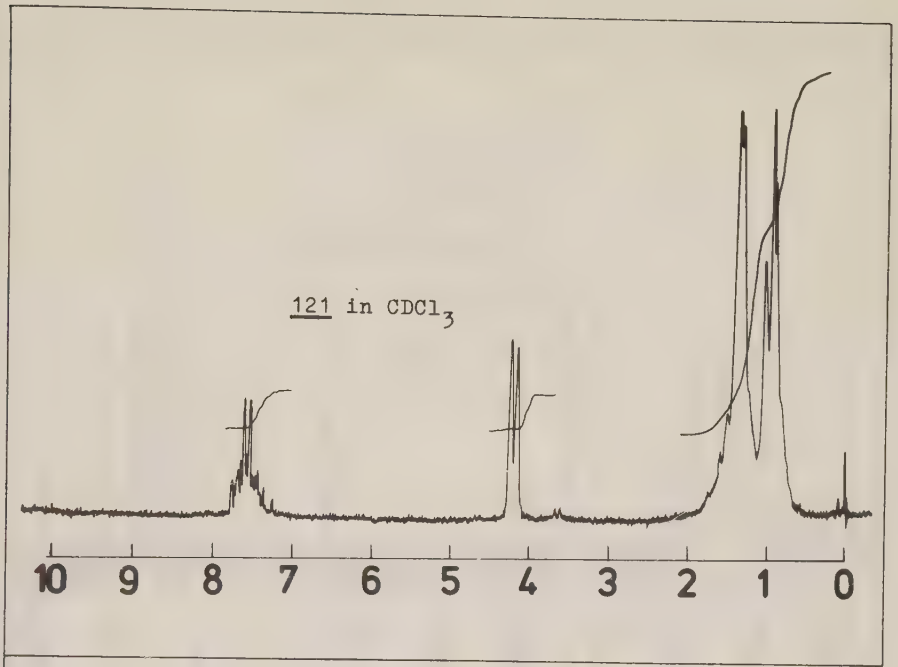

CO
O
C
O
CDCl3
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

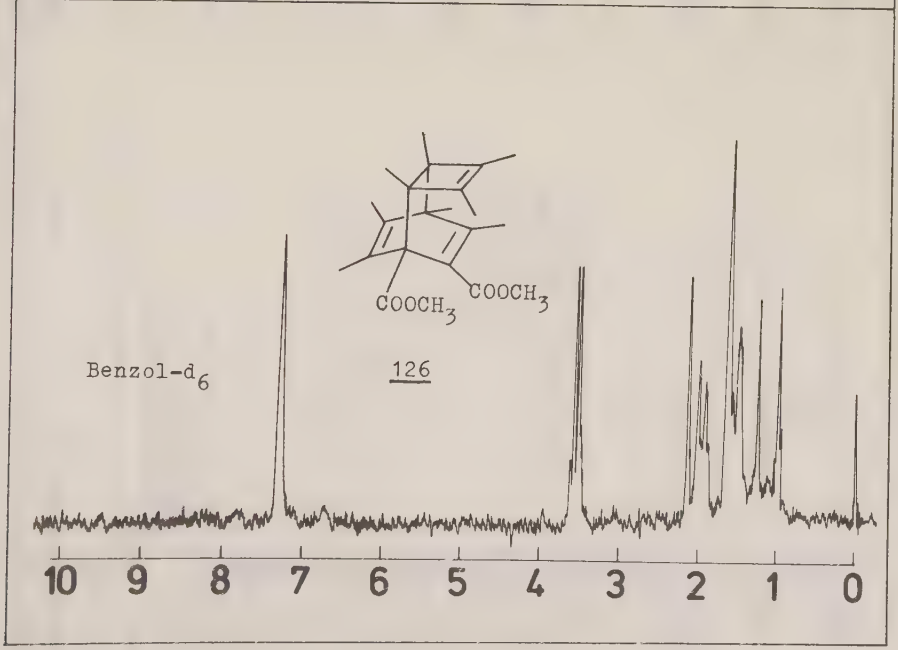
79

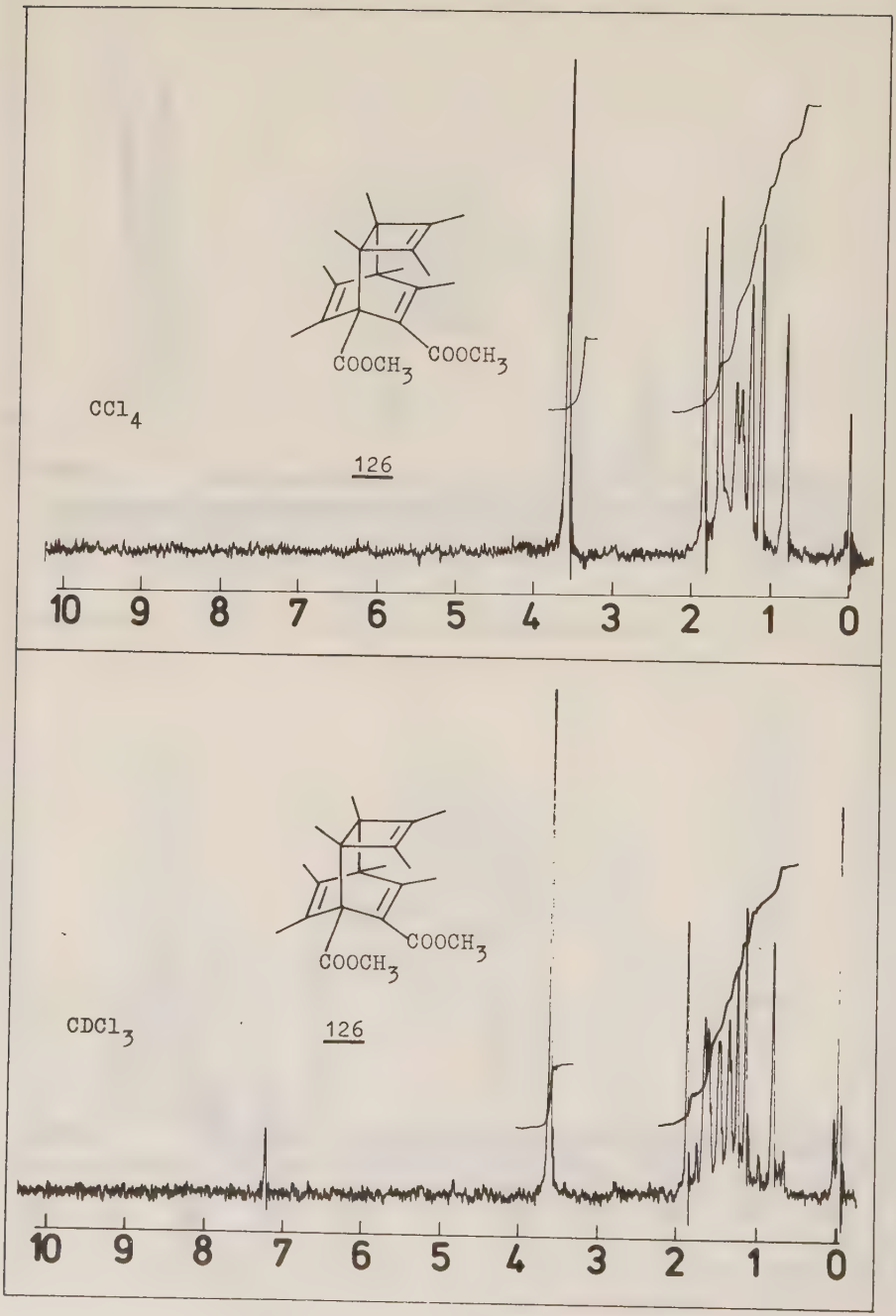

COOCH3
COOCH3
Benzol-d6
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

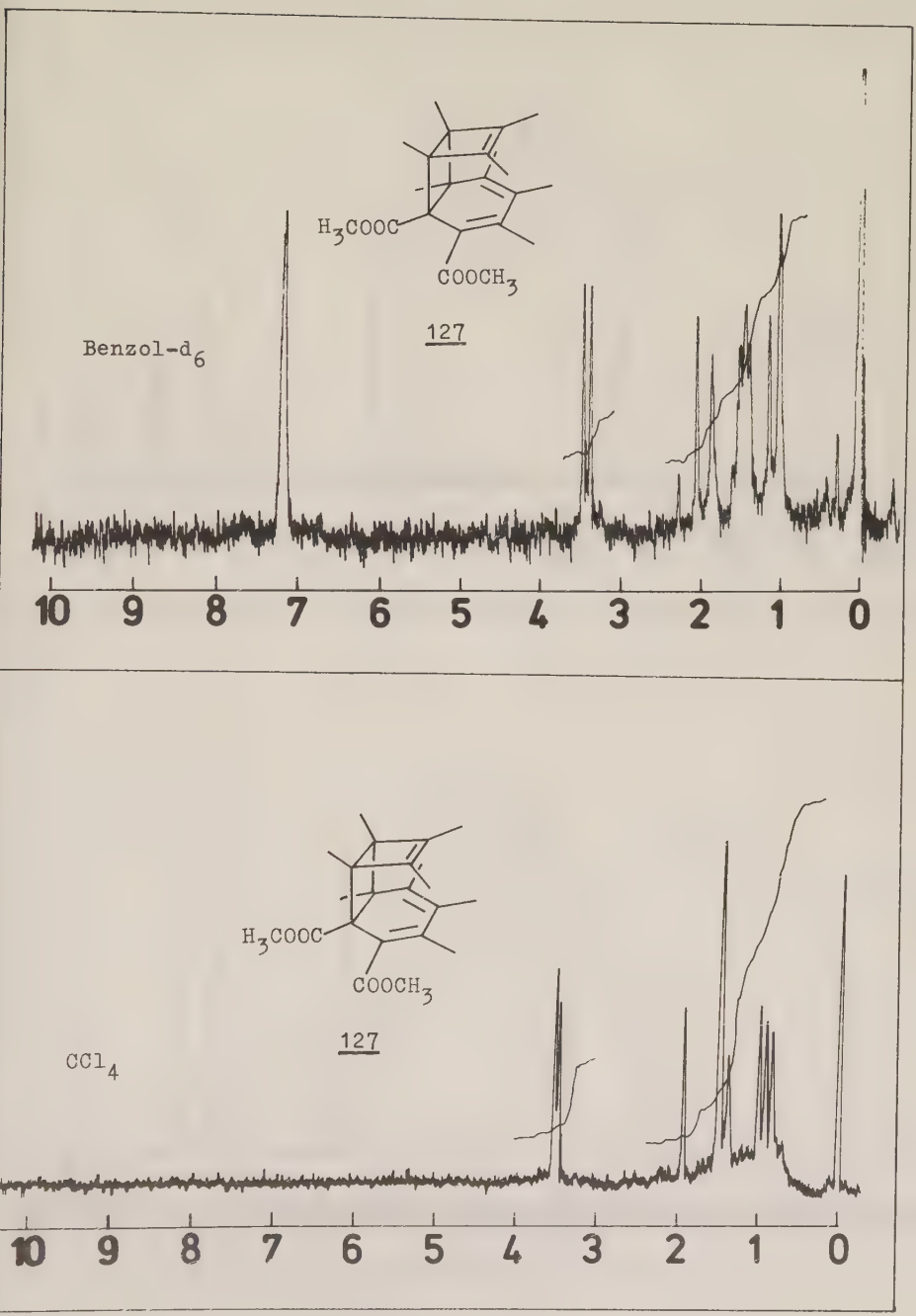
120

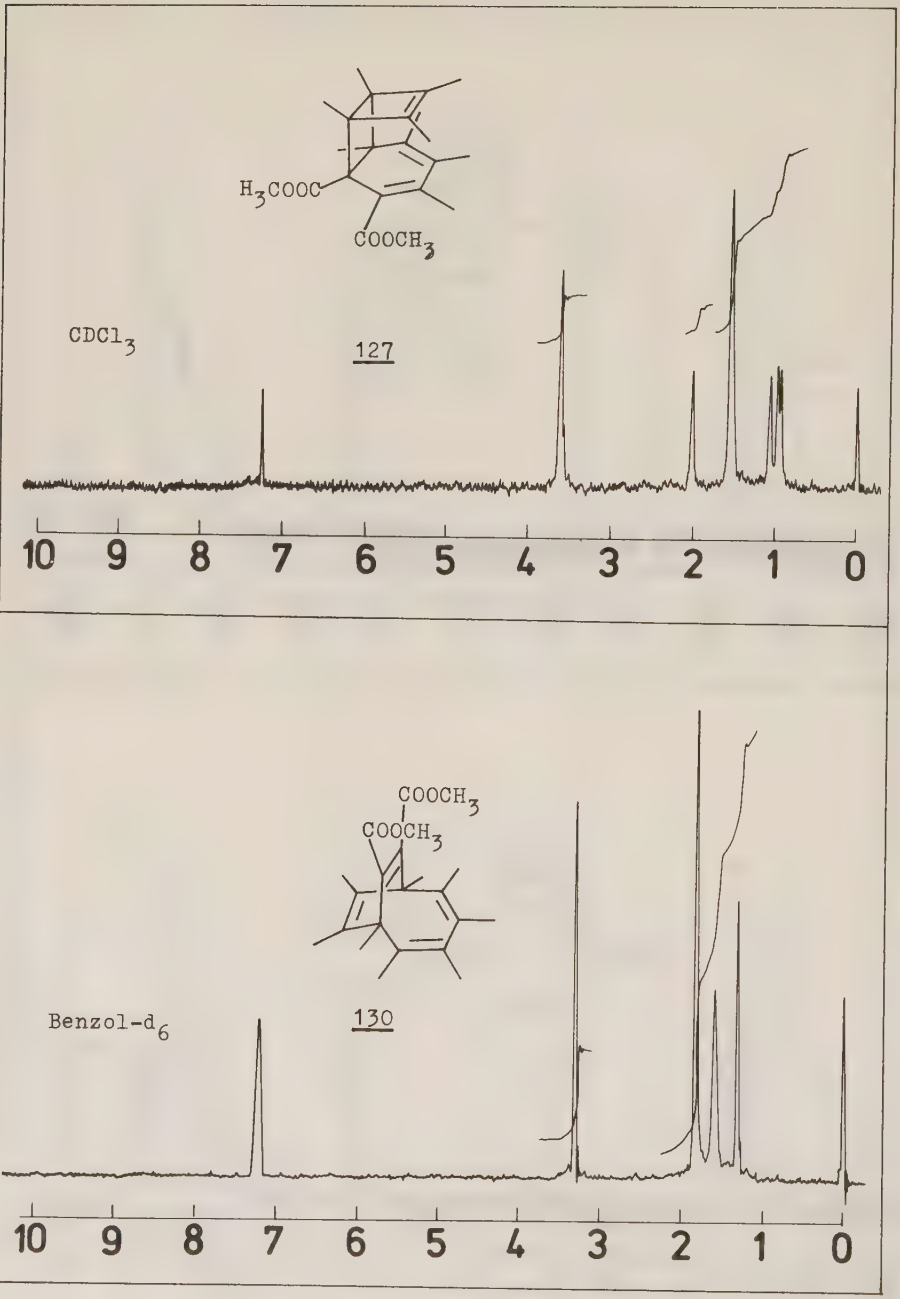

COOCH3
COOCH3
CCl4
120
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
121 in Benzol-d6
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

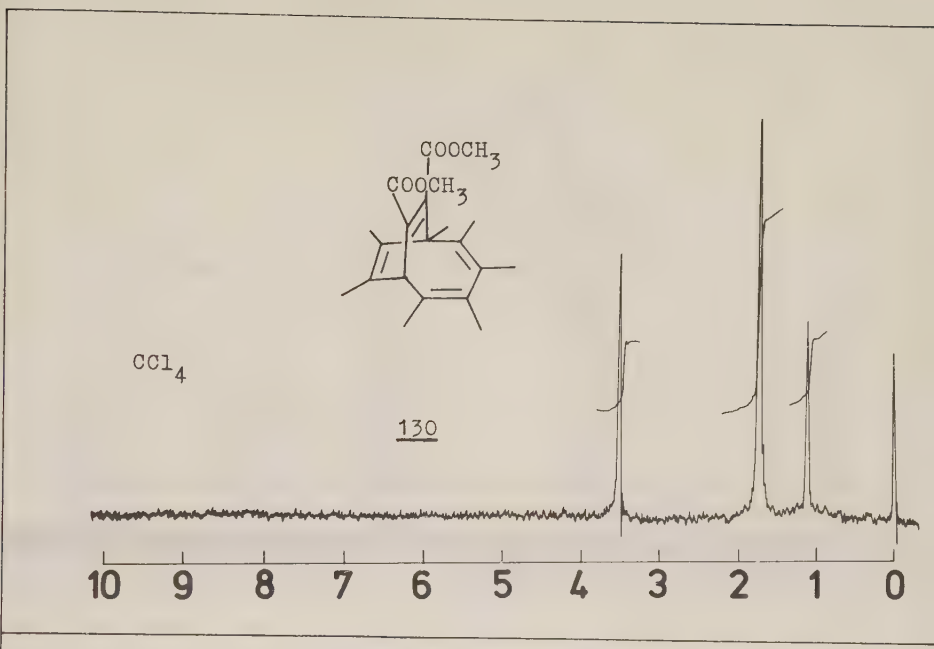

121 in $CDCl_3$
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

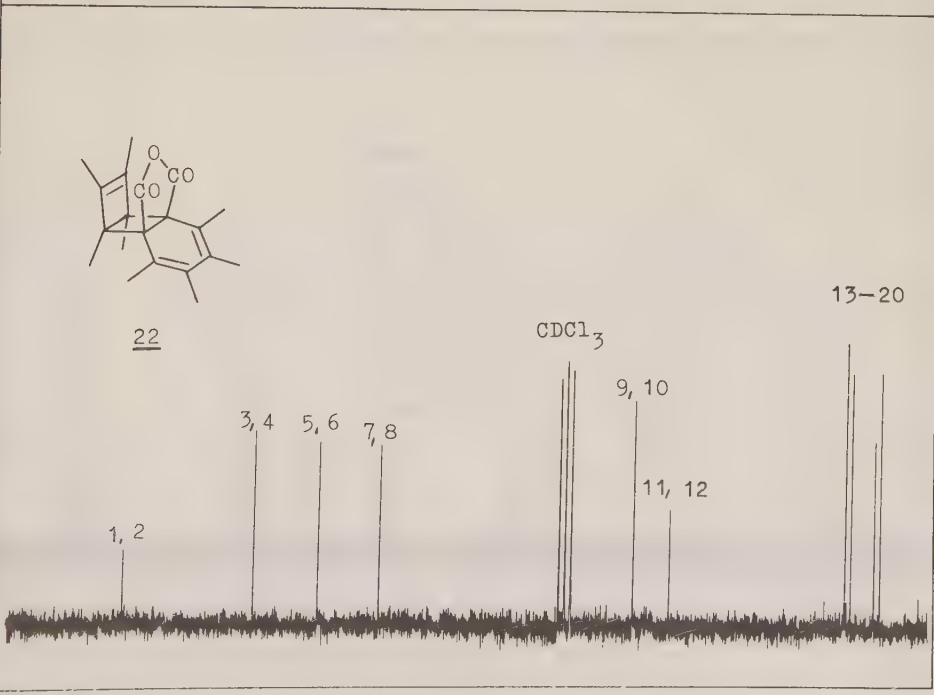

$COOCH_3$
$COOCH_3$
Benzol-d_6
126
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

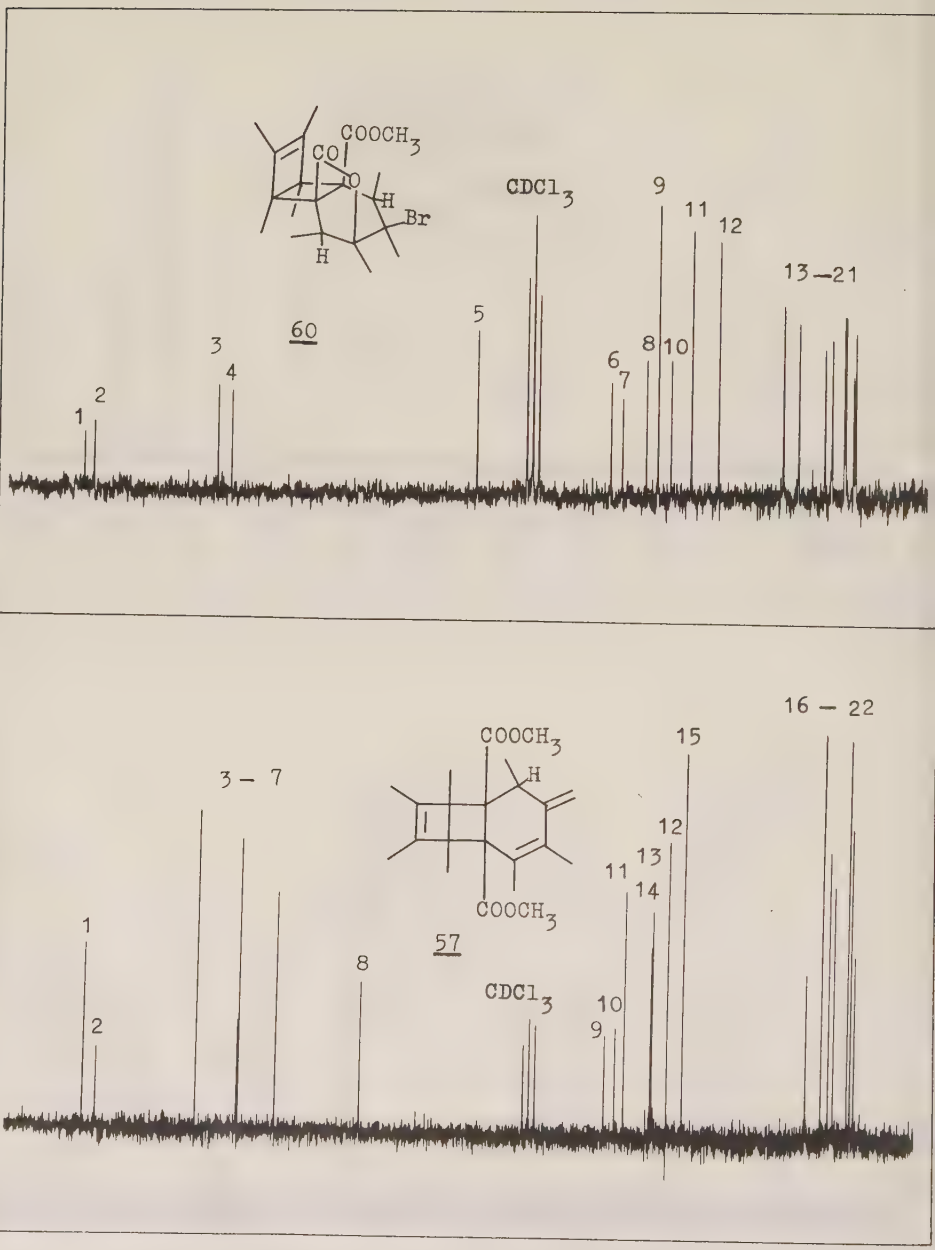

COOCH3
COOCH3
CCl4
126
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
COOCH3
COOCH3
CDCl3
126
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

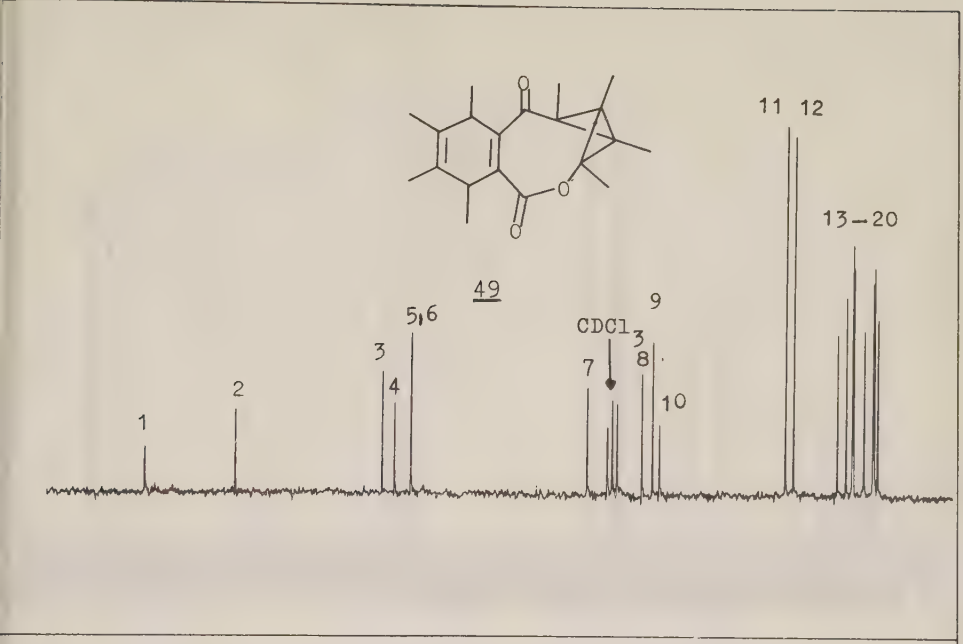

H3COOC
COOCH3
127
Benzol-d6
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
H3COOC
COOCH3
127
CCl4
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

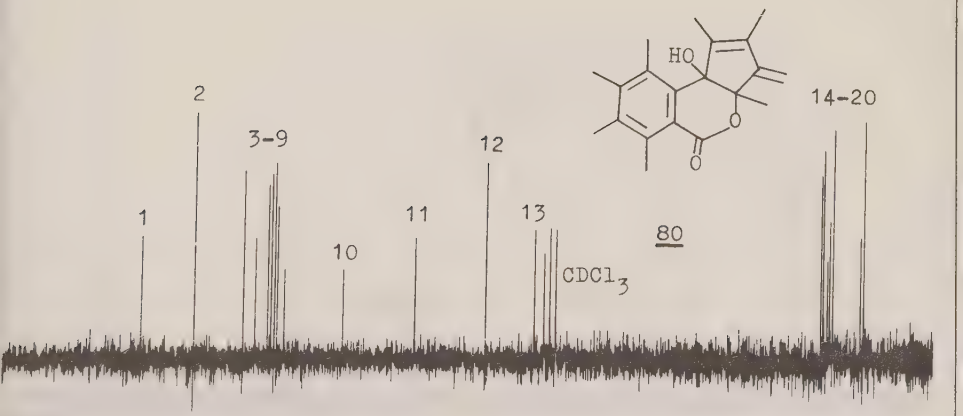

H3COOC
COOCH3
CDCl3
127
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
COOCH3
COOCH3
Benzol-d6
130
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

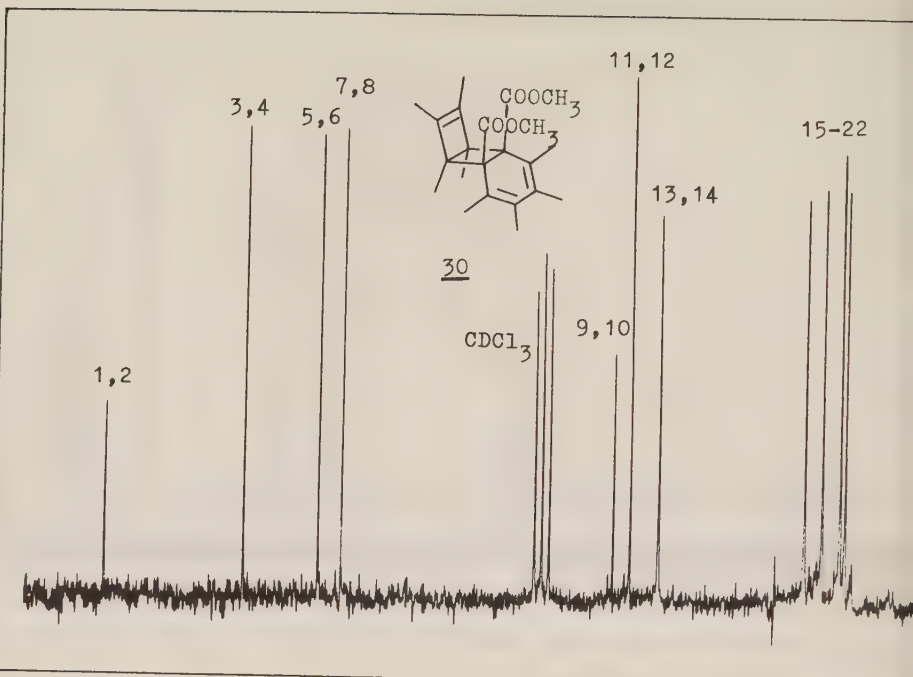

COOCH3
COOCH3
CCl4
130
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

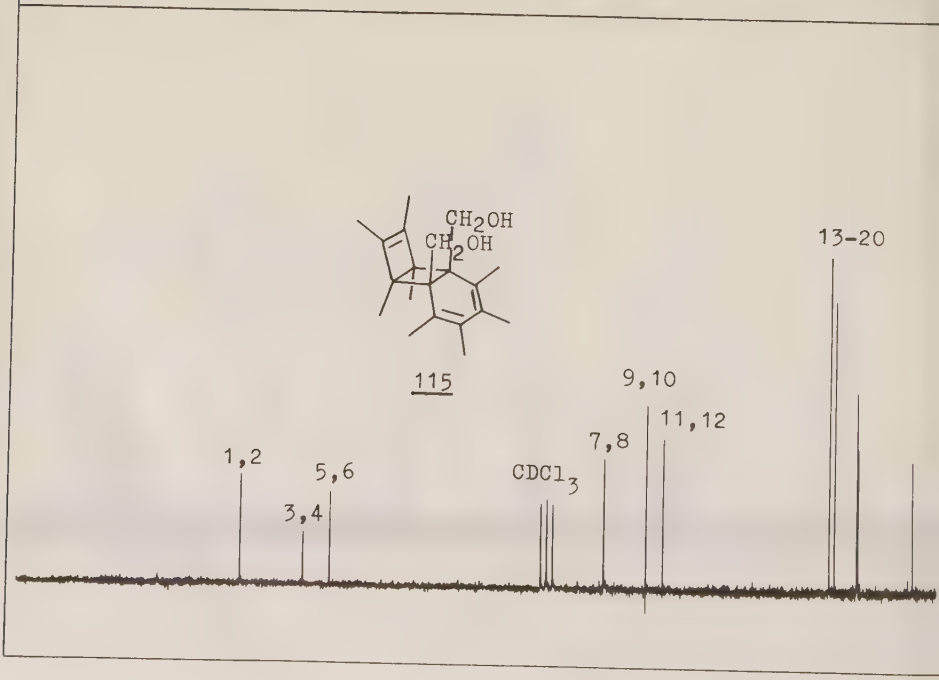

O
CO
CO
22
CDCl3
13–20
9, 10
11, 12
3, 4
5, 6
7, 8
1, 2

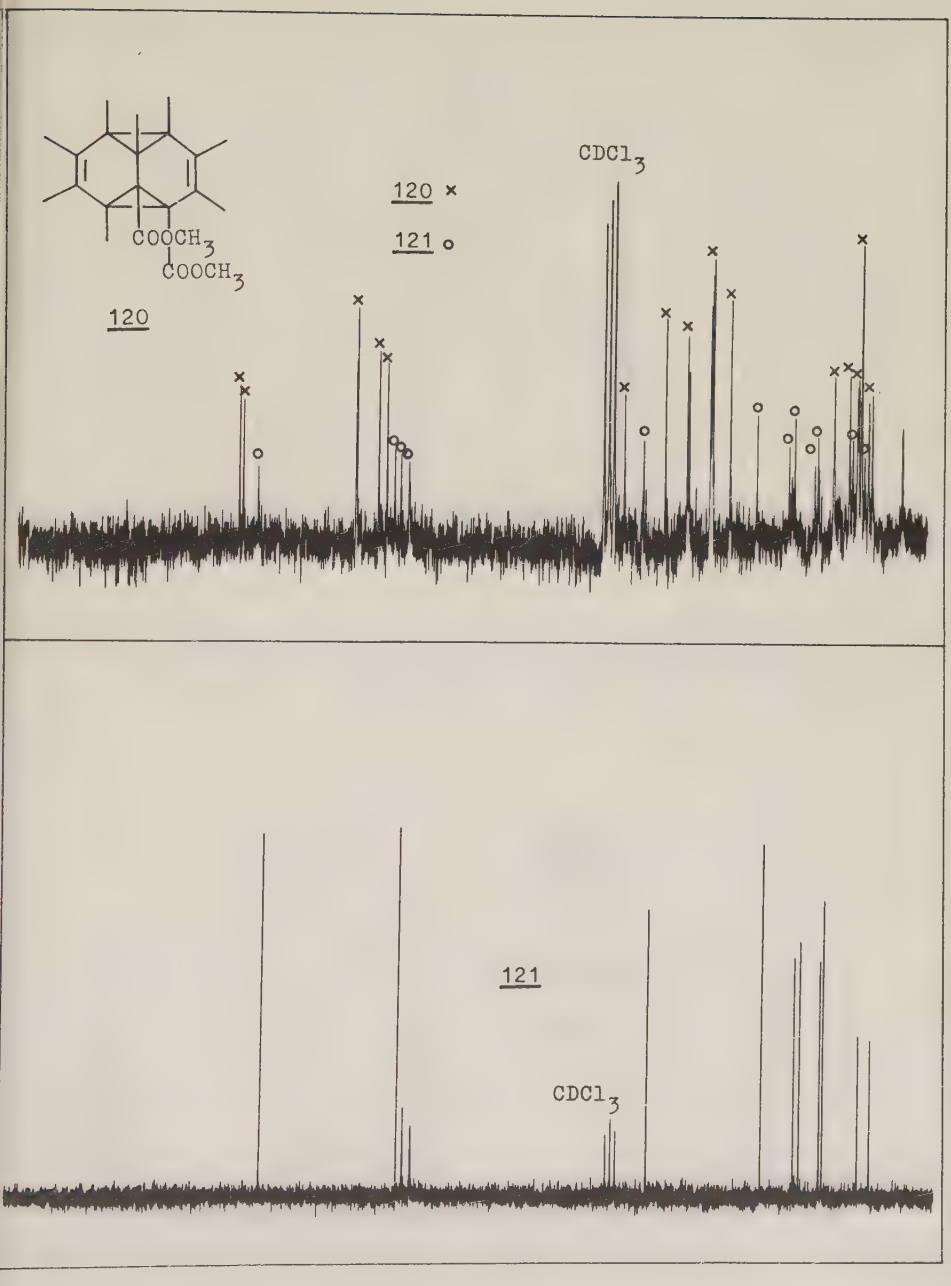

COOCH3
CO
O
H
Br
H
60
CDCl3
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13—21
COOCH3
H
COOCH3
57
3 — 7
1
2
8
CDCl3
9
10
11
12
13
14
15
16 — 22

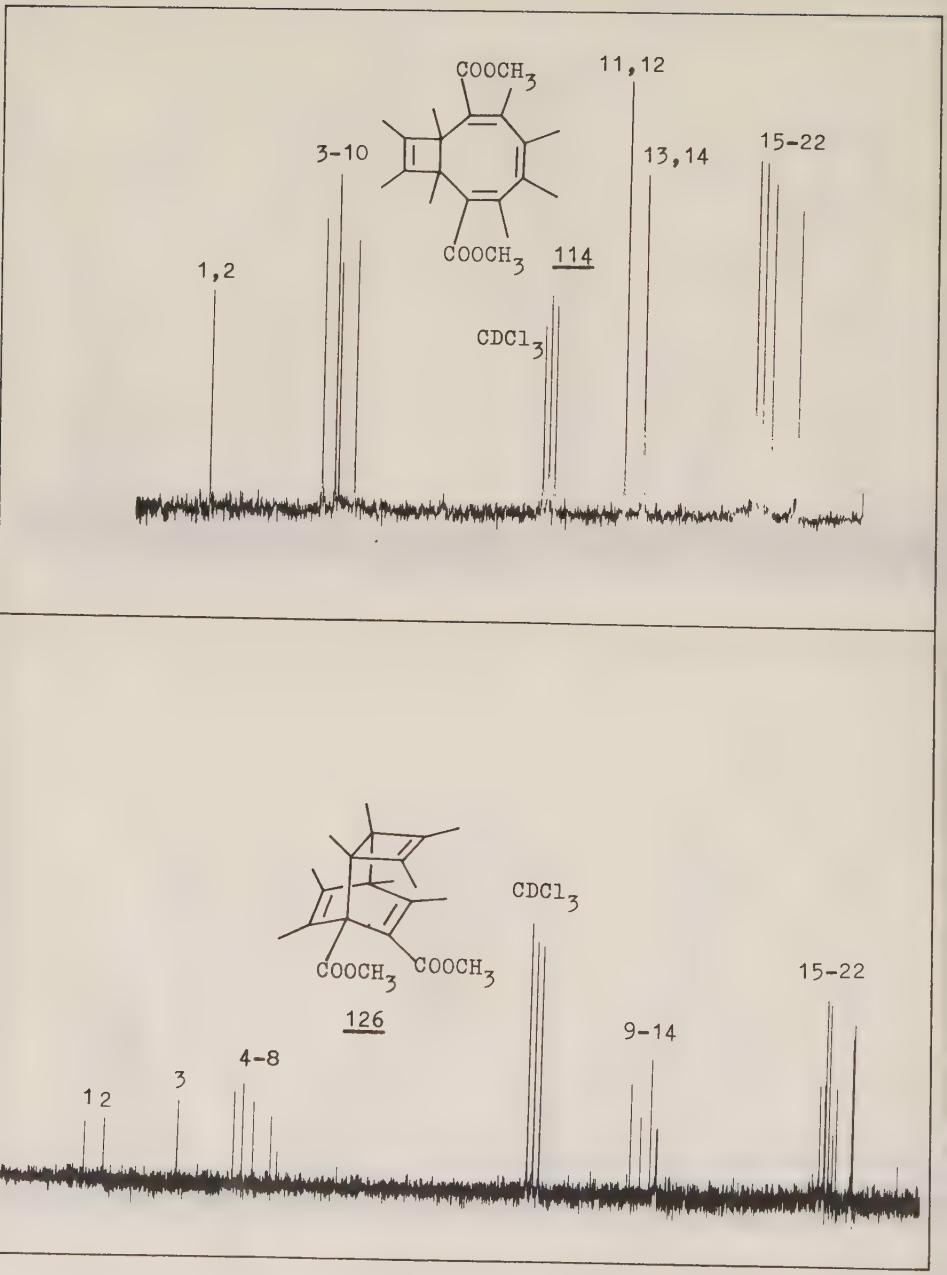

11 12
13–20
49
5,6
9
CDCl3
3
8
7
4
10
2
1

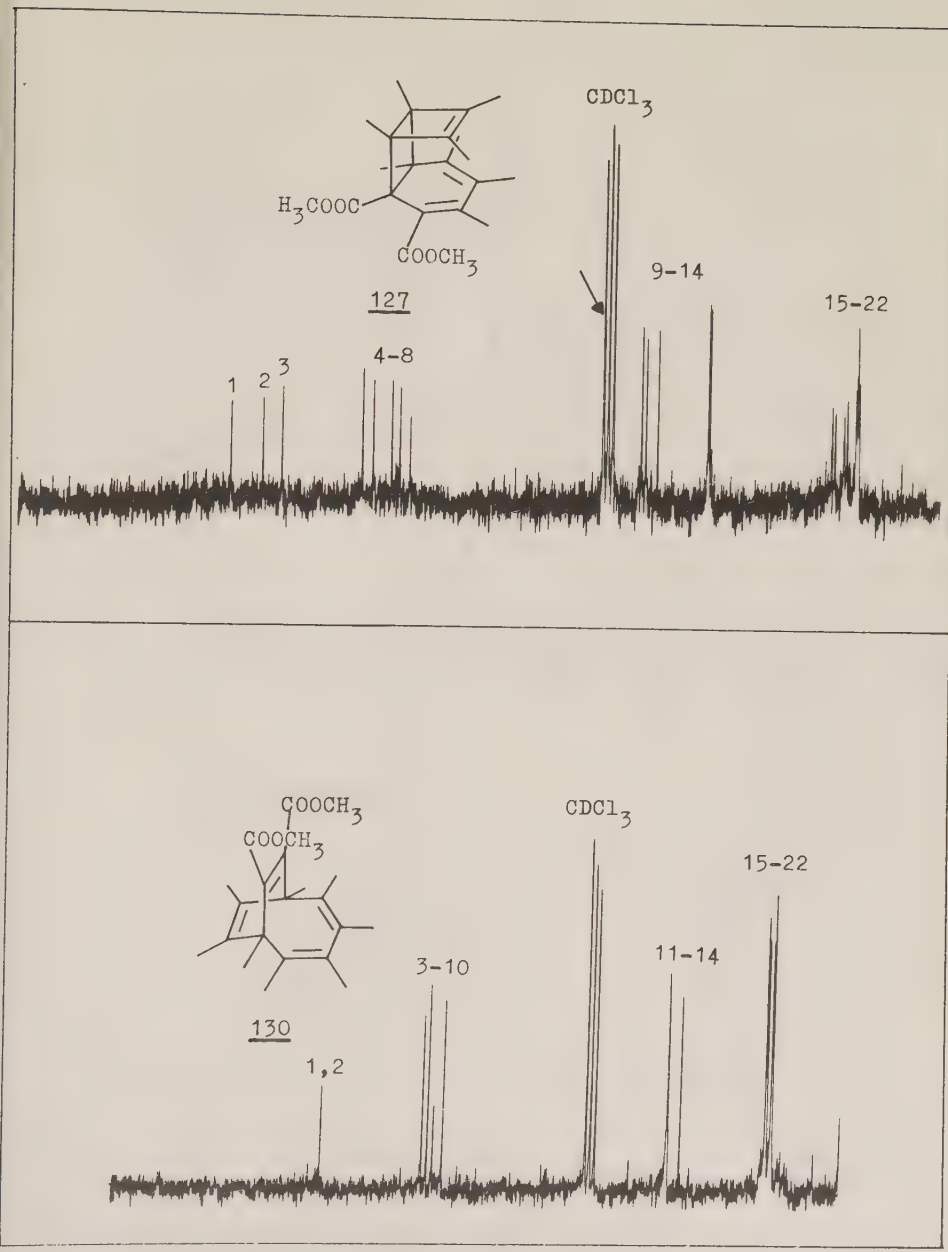

HO
14–20
2
3–9
12
1
11
13
10
80
CDCl3

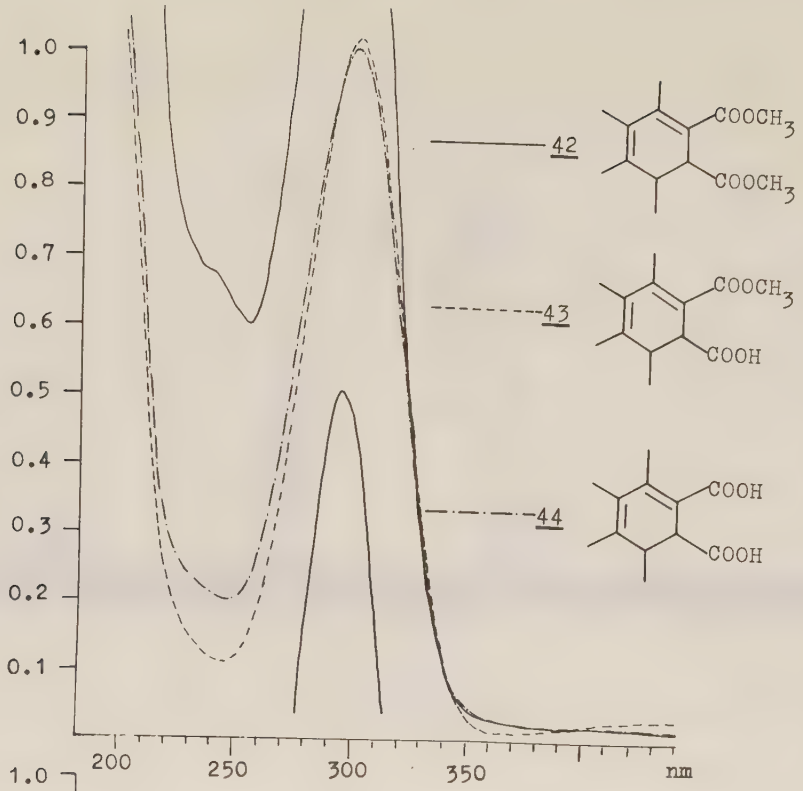

11,12
7,8
3,4
5,6
COOCH3
COOCH3
15-22
13,14
30
CDCl3
9,10
1,2

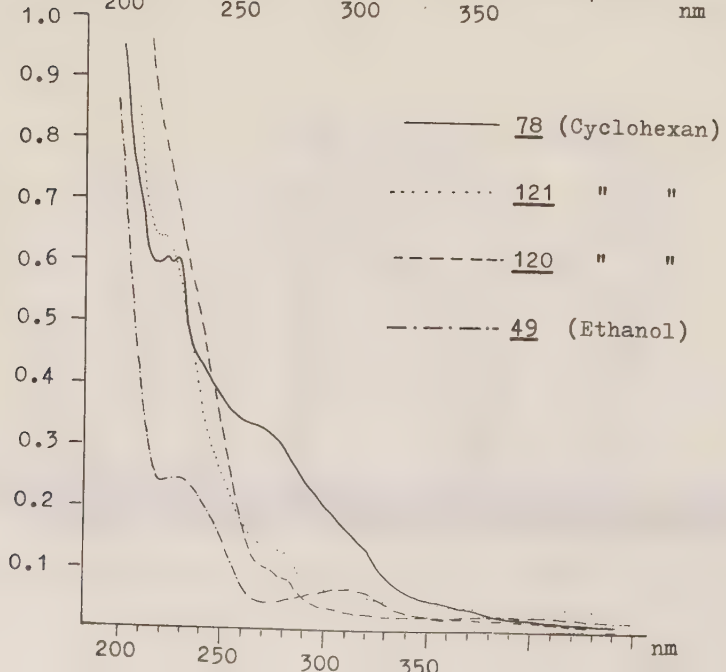

CH2OH
CH2OH
13-20
115
9,10
11,12
7,8
1,2
5,6
CDCl3
3,4

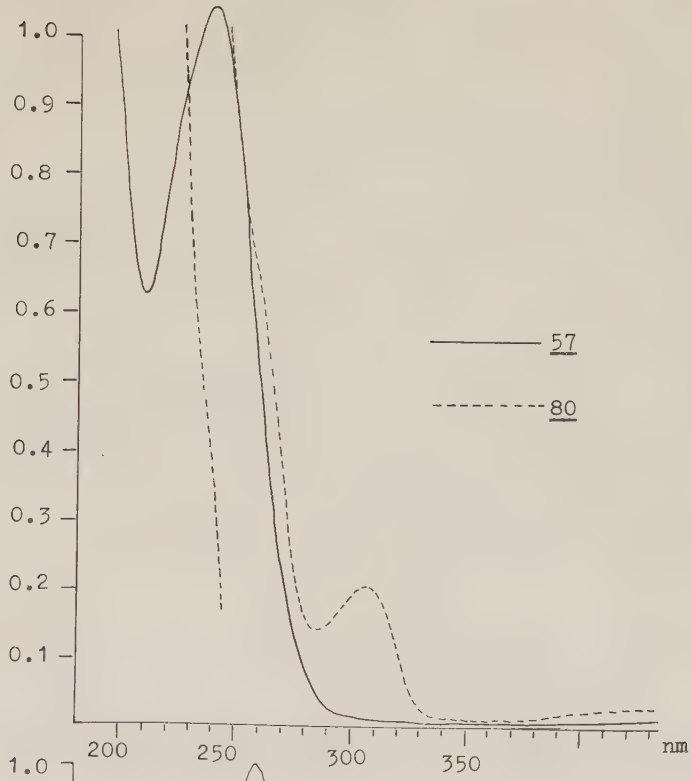

COOCH3
COOCH3
120
120 ×
121 o
CDCl3
121
CDCl3

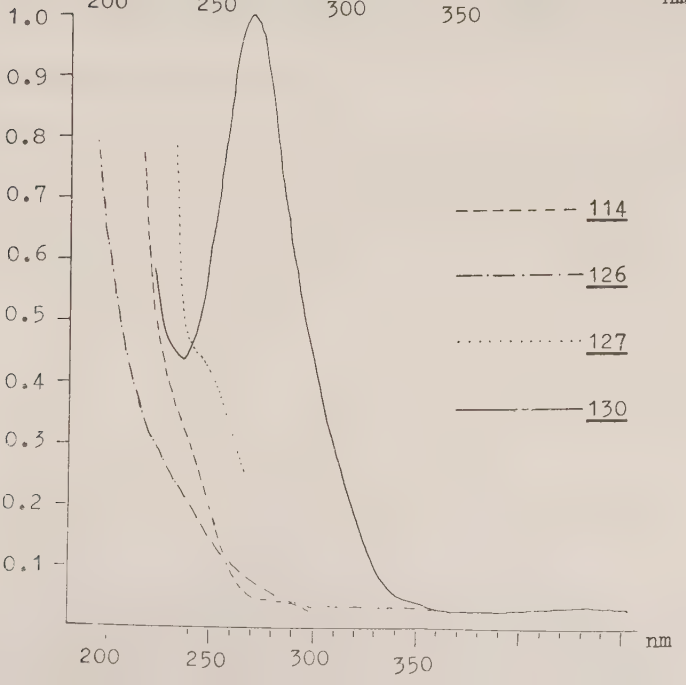

COOCH3
11,12
3-10
13,14
15-22
1,2
COOCH3
114
CDCl3
CDCl3
COOCH3
COOCH3
126
15-22
9-14
4-8
3
1 2

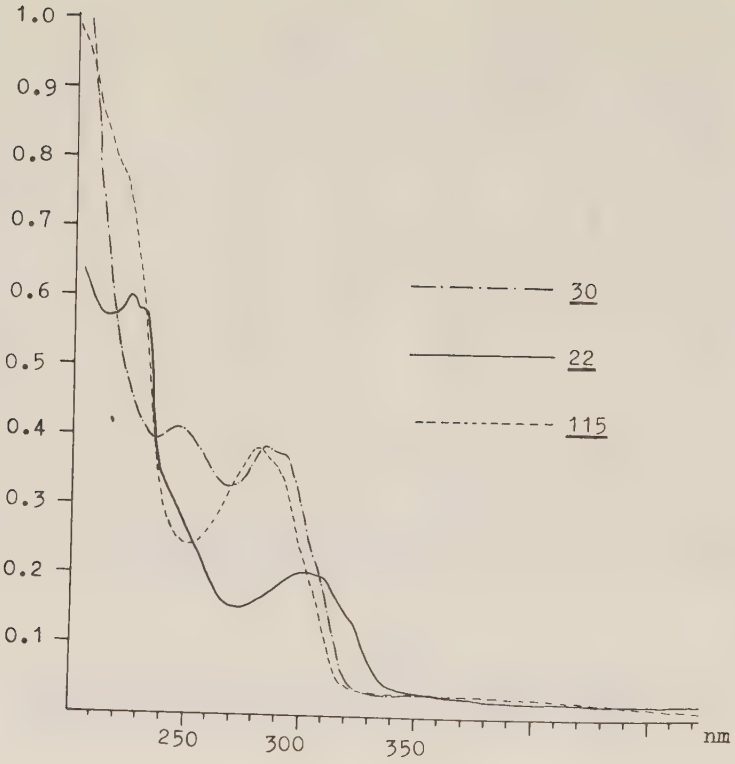

H_3COOC
$COOCH_3$
127
$CDCl_3$
9-14
15-22
1
2
3
4-8
$COOCH_3$
$COOCH_3$
130
$CDCl_3$
15-22
11-14
3-10
1,2


1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
200
250
300
350
nm
42
43
44
COOCH3
COOCH3
COOCH3
COOH
COOH
COOH


1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
200
250
300
350
nm
78 (Cyclohexan)
121 " "
120 " "
49 (Ethanol)


1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
200
250
300
350
nm
57
80


1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
200
250
300
350
nm
114
126
127
130


1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
250
300
350
nm
30
22
115

L E B E N S L A U F

Am 20. August 1950 wurde ich als Sohn des derzeitigen Kalkulators Erich Wüllner und seiner Ehefrau Anneliese, geb. Grimm, in Herne/Westfalen geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule an der Overwegstraße/Herne trat ich in den mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig des Pestalozzi-Gymnasiums Herne ein. Dieser Zweig bildete 1966 ein selbständiges Gymnasium mit dem Namen Otto-Hahn-Gymnasium, an dem ich im Juni 1969 die Reifeprüfung bestand.

Nach Ableistung des Grundwehrdienstes begann ich im Wintersemester 1970/71 mit dem Chemiestudium an der Justus-Liebig-Universität Gießen. Am 12. Juli 1972 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 11. Juni 1975 die Diplomhauptprüfung ab.

In der Zeit von Oktober 1974 bis Mai 1975 fertigte ich am Institut des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg die Diplom-Arbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Maier an.